

Année 1967

N° d'ordre : 457

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marc ROUBIN

Licencié ès Sciences Physiques

Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon

PREMIERE THESE

**Obtention de nitrures et de carbonitrures simples et mixtes
de quelques métaux de transition**

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 18 Octobre 1967, devant la Commission d'Examen.

MM. R. A. PÂRIS	Président
J. CUEILLERON	} Examineurs
R. UZAN	
J. COHEN.....	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1967

Année 1967

N° d'ordre : 457

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marc ROUBIN

Licencié ès Sciences Physiques

Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon

PREMIERE THESE

**Obtention de nitrures et de carbonitrures simples et mixtes
de quelques métaux de transition**

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 18 Octobre 1967, devant la Commission d'Examen.

MM. R. A. PÂRIS

Président

J. CUEILLERON

R. UZAN

J. COHEN.....

}
Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères

42, quai Gailleton, 42

1967

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, AUMERAS, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN VIRET, DUFAY Jean.

Doyen

M. BRACONNIER.

Assesseurs

MM. L. DAVID, BOIDIN.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale

MM. CHANEL
 MAURY
 DEPRAZ
 GAUTHIER Jean
 GAUME
 UZAN
 LEGAY
 LAFORGUE
 GERMAIN
 CHENEVOY
 BIGAY

Psychophysiologie
 Méthodes mathématiques de la physique
 Physique nucléaire
 Chimie
 Physique expérimentale
 Physique
 Biologie animale
 Physique
 Chimie
 Géologie appliquée
 Astronomie

Professeurs sans chaire

MM. FERON
 GINET
 ASCH
 MICHEL Pierre
 Mle MAITROT
 MM. GEVIN
 PONASSE
 d'INCAN
 LEFEBVRE
 PERNET
 CHERY
 BERGEON
 Mle GAUTHERON
 MM. DESCOTES
 ERBEIA
 Mme ERICSON
 MM. LEMOIGNE
 MARTEL
 MATHIEU
 MICHEL Georges
 PICARD Philippe
 LEBRETON
 TOUSSET

Mathématiques
 Zoologie
 Physique
 Minéralogie
 Physique
 Géologie générale
 Mathématiques
 Physique C.S.U.
 Mathématiques
 Mathématiques
 Physique
 Physique C.S.U.
 Chimie biologique
 Chimie organique
 Physique
 Physique générale
 Botanique
 Mécanique
 Mécanique des fluides
 Biochimie
 Mathématiques
 Biologie végétale
 Chimie propédeutique

Maître de Conférences

MM. DEMARCO
 DAVID Jean
 FEUVRAIS
 SCHMITT
 LAURENT
 ROT
 BETHOUX
 Mle CALAIS
 M. GUSAKOW

Géologie générale
 Biologie animale
 Physique-Electricité
 Physique C.P.E.M.
 Chimie organique
 Mathématiques
 Mathématiques T.M.P.
 Mathématiques
 Physique

Mle THOMAS
MM. AUBIN
BUCHWALTER
BOUZON
COSNIER
Mle LAMOURE
MM. PORTHAULT
VALLET
HAUGAZEAU
ENAY
BERTHET
BRUN
DELMAU
EL BAZ
FONTANGES
HUET
REMOND

Chimie minérale
Analyse numérique
Mathématiques
Mathématiques C.S.U.
Psychophysiologie
Biologie végétale
Chimie C.S.U.
Chimie macromoléculaire
Analyse numérique
Géologie
Biologie végétale C.P.E.M.
Biologie animale
Physique
Physique-Electricité
Physiologie
Chimie C.P.E.M.
Mathématiques C.S.U.

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON

Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

A MES MAITRES

A ma femme

*A Jean-Paul
et
Frédéric*

A mes parents.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de LYON sous la direction de Monsieur Jacques PARIS, Chargé de Recherches au C.N.R.S. Nous le prions de bien vouloir accepter l'assurance de notre respectueux attachement et nous lui exprimons toute notre reconnaissance pour les conseils judicieux qu'il n'a cessé de nous prodiguer et l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

Que Monsieur le Professeur R.A. PARIS qui a bien voulu présider notre Jury d'examen et qui nous a fait bénéficier de sa haute compétence, trouve ici l'expression de notre respectueuse gratitude pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son Laboratoire et l'honneur qu'il nous a fait en nous confiant un poste d'enseignement dans son Service.

Que Messieurs les Professeurs CUEILLERON et UZAN qui nous ont fait l'honneur d'examiner ce travail trouvent ici l'expression de nos remerciements.

Monsieur COHEN, Professeur à la Faculté des Sciences de GRENOBLE a bien voulu faire effectuer dans son Laboratoire des mesures magnétiques sur un certain nombre de nos produits, nous lui exprimons notre reconnaissance pour l'honneur qu'il nous a fait de participer à notre Jury.

Nous ne saurions oublier dans nos remerciements Monsieur SEMET et tout le personnel du Laboratoire de Microanalyse qui ont bien voulu effectuer pour nous de nombreuses déterminations analytiques.

Tous nos remerciements vont également à Madame MOSONI pour l'aide précieuse qu'elle nous a apportée dans la partie radiocristallographique de ce travail.

Que tous nos camarades de Laboratoire trouvent ici l'expression de notre cordiale sympathie.

INTRODUCTION

Qu'il s'agisse de combinaisons métalliques telles que des alliages ou de composés minéraux plus complexes, comme des oxydes, des sulfures etc..., la phase mixte offre souvent des avantages indéniables par rapport à la phase simple. La famille des produits réfractaires n'échappe point à cette règle : par exemple les solutions solides de carbures métalliques sont préférables aux carbures simples pour la fabrication d'outils de coupe. Toutefois, il ne semble pas que toutes les possibilités de l'éventail très riche fourni par de tels cristaux mixtes aient été exploitées. Les difficultés rencontrées lors de leur préparation en sont la cause pour une bonne part.

Selon HAGG (44), (45) les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène sont suffisamment petits pour se loger dans les interstices octaédriques principalement formés par un assemblage sensiblement compact d'atomes métalliques. Il n'est donc pas surprenant de constater que la plupart des carbures, nitrures ou oxydes "inférieurs" cristallisent dans des systèmes simples répondant à une symétrie cubique ou hexagonale. Du fait des similitudes qui existent entre leurs différents réseaux cristallins, ces composés d'insertion peuvent syncristalliser en toutes proportions s'ils sont isomorphes ou en partie seulement s'ils présentent des structures différentes. Ainsi la majorité des carbures, MC, des nitrures, MN et des oxydes, MO, des éléments de transition des groupes IVA et Va

de la classification périodique présente une miscibilité complète en raison de leurs analogies structurales.

Toutefois, les solutions solides de carbures ou de nitrures ou de carbonitrures présentent de réelles difficultés d'obtention par les voies classiques. En effet, le procédé le plus couramment mis en oeuvre consiste à faire réagir les phases simples mélangées en proportions convenables. Pour aboutir à une transformation complète de solides aussi réfractaires il importe d'une part d'opérer à des températures voisines de $2\ 000^{\circ}\text{C}$ et d'autre part d'effectuer les chauffages sur des produits agglomérés par compression afin de favoriser le contact entre les réactifs. A des températures aussi élevées les risques de pollution par l'atmosphère ou par les parois du récipient sont toujours à redouter ; dans ces conditions, les combinaisons présentant une stabilité thermique très faible comme les nitrures des éléments du groupe VI se décomposent avant de réagir. Enfin, plusieurs chauffages entrecoupés de broyages destinés à homogénéiser la masse réactionnelle sont souvent nécessaires pour aboutir à un produit monophasé.

Quoique plus rarement utilisée, l'action d'un gaz tel que l'azote, l'ammoniac ou un hydrocarbure sur des alliages métalliques paraît plus attrayante puisque la nitruration ou la carburation débute à des températures inférieures à $1\ 000^{\circ}\text{C}$. Toutefois, la formation d'une couche superficielle de produit réfractaire sur le solide métallique entrave considérablement la réaction ; il importe d'effectuer un broyage destiné ici encore à favoriser le contact entre les réactifs. Enfin, le prix de revient souvent prohibitif des métaux de transition et de leurs alliages enlève bien des avantages à ce procédé.

Bien que la réaction d'un gaz sur une combinaison solide ait été mise à profit pour obtenir des phases simples, il ne semble pas que cette voie ait été exploitée systématiquement pour obtenir des phases mixtes. Pourtant dans notre Laboratoire des solutions solides de carbures (37) et des sulfures mixtes (43) ont

été préparés à des températures relativement basses par thermolyse de sels minéraux ou organiques en atmosphère de méthane ou d'hydrogène sulfuré.

Pour notre part nous avons montré dans un travail antérieur (18) que l'ammoniac ou l'azote réagissait dès 500° C avec des oxydes réactifs provenant de la décomposition de combinaisons pour former des oxynitrures puis des nitrures métalliques si le traitement était poursuivi à des températures voisines de 1 000° C. Il était donc intéressant d'effectuer la nitruration de composés renfermant au moins deux éléments métalliques de nature différente dans leur composition.

C'est en mettant en oeuvre des techniques expérimentales fort simples décrites dans notre *premier chapitre* que nous avons pu préparer des solutions solides de nitrures métalliques auxquelles nous avons consacré notre *deuxième chapitre*. De plus en soumettant des nitrures simples et mixtes à l'action d'un mélange d'hydrogène, de méthane et d'azote différents carbonitrures simples et mixtes ont été obtenus à des températures ne dépassant pas 1 000° C. Ces résultats font l'objet de nos *troisième et quatrième chapitres*. Enfin, chauffés en présence d'hydrogène la plupart de ces produits réfractaires sont susceptibles de perdre de l'azote et même du carbone dans certains cas. Dans notre *cinquième chapitre* nous donnerons donc quelques indications sur la dissociation et la nature des produits obtenus.

CHAPITRE I
TECHNIQUES EXPERIMENTALES
ET
ANALYTIQUES.

La préparation des nitrures et carbonitrures métalliques simples ou mixtes a été réalisée selon deux méthodes :

- 1 - action d'un mélange d'hydrogène et d'azote ou d'ammoniac, renfermant le cas échéant un peu de méthane sur une combinaison métallique convenablement choisie.
- 2 - élimination partielle de l'azote d'un nitrure, ou de l'azote et du carbone d'un carbonitrure par chauffage de ces phases réfractaires dans un courant d'hydrogène.

Les produits obtenus ont été soumis à des analyses chimiques et radiocristallographiques qui nous ont permis de déterminer leur composition et d'identifier les phases présentes dans les résidus de traitement.

Nous avons jugé utile de rassembler dans ce premier chapitre les différentes techniques mises en oeuvre pour préparer et examiner les produits réfractaires faisant l'objet de notre travail.

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Dans le but d'obtenir des phases mixtes entre des nitrures ou entre des carbures et des nitrures des éléments de transition, nous avons soumis des combinaisons métalliques organiques ou minérales à l'action d'un mélange de composés gazeux renfermant de l'azote, du carbone et de l'hydrogène.

Parmi les différents dispositifs qui s'offraient à nous pour réaliser une telle réaction entre un gaz et un solide, nous avons opté pour une solution simple : elle consistait à faire passer le mélange gazeux sur le produit pulvérulent disposé en couche mince dans une nacelle. Un tel dispositif présente l'inconvénient sérieux d'un mauvais contact entre les réactifs. Il est bien évident que la mise en oeuvre de techniques où le solide serait traversé par le gaz (lit fluide par exemple) améliorerait les conditions de travail en diminuant les temps de réaction tout en permettant de travailler sur des quantités plus importantes de produit.

Des études récentes effectuées dans notre Laboratoire ont montré que le méthane, du fait de la stabilité de sa molécule était préférable aux autres hydrocarbures plus condensés en carbone comme agent de carburation (37). Par ailleurs la nitruration par l'ammoniac s'était révélée infiniment plus facile et plus rapide que par l'azote (18). Au cours de notre travail nous avons précisément mis à profit cette différence d'efficacité entre ces deux agents de nitruration.

La plupart des gaz utilisés dans nos préparations ont subi une purification destinée à les débarrasser autant que possible de l'oxygène et de la vapeur d'eau qu'ils pouvaient contenir. Il est bien évident que des moyens plus élaborés

auraient permis une desoxygenation et une deshydratation plus complètes. Cependant il était intéressant de connaître les caractéristiques des produits que l'on pouvait obtenir à partir de réactifs commerciaux ayant subi une purification sommaire mais simple.

I-1 - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.

Un premier montage schématisé sur la figure 1 nous a permis de préparer des nitrures et carbonitrures simples ou mixtes. Il comprend essentiellement :

- un dispositif de production de divers mélanges gazeux (1a, 1b, 1c) et leur purification se composant d'un ensemble de tubes de gaz comprimés d'hydrogène, d'ammoniac, d'azote et de méthane dont les puretés respectives sont indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I

gaz	Degré de pureté	Analyse des impuretés (p.p.H.)		
		H ₂ O	O ₂	Autres impuretés
H ₂	99,8	2 000	3 000	N ₂ (5 000)CO (100)
NH ₃	99,96	400		Huiles 10 - 20
N ₂ (R)	99,9	10	10	
CH ₄	99,9		traces	N ₂ (150)

Certains de ces gaz ont subi une desoxygenation en faisant passer l'azote sur du cuivre porté à 600°C) ou l'hydrogène dans une capsule "deoxo" (C). Mis à part l'ammoniac qui a été séché au moyen de baryte (B), tous ces réactifs gazeux ont été deshydratés par de l'anhydride phosphorique (A). Les différents débits gazeux sont réglés par des vannes métalliques à pointeau (PROLABO : n° 18 C.R.D.), (V), et repérés au moyen de débitmètres à capillaires (D).

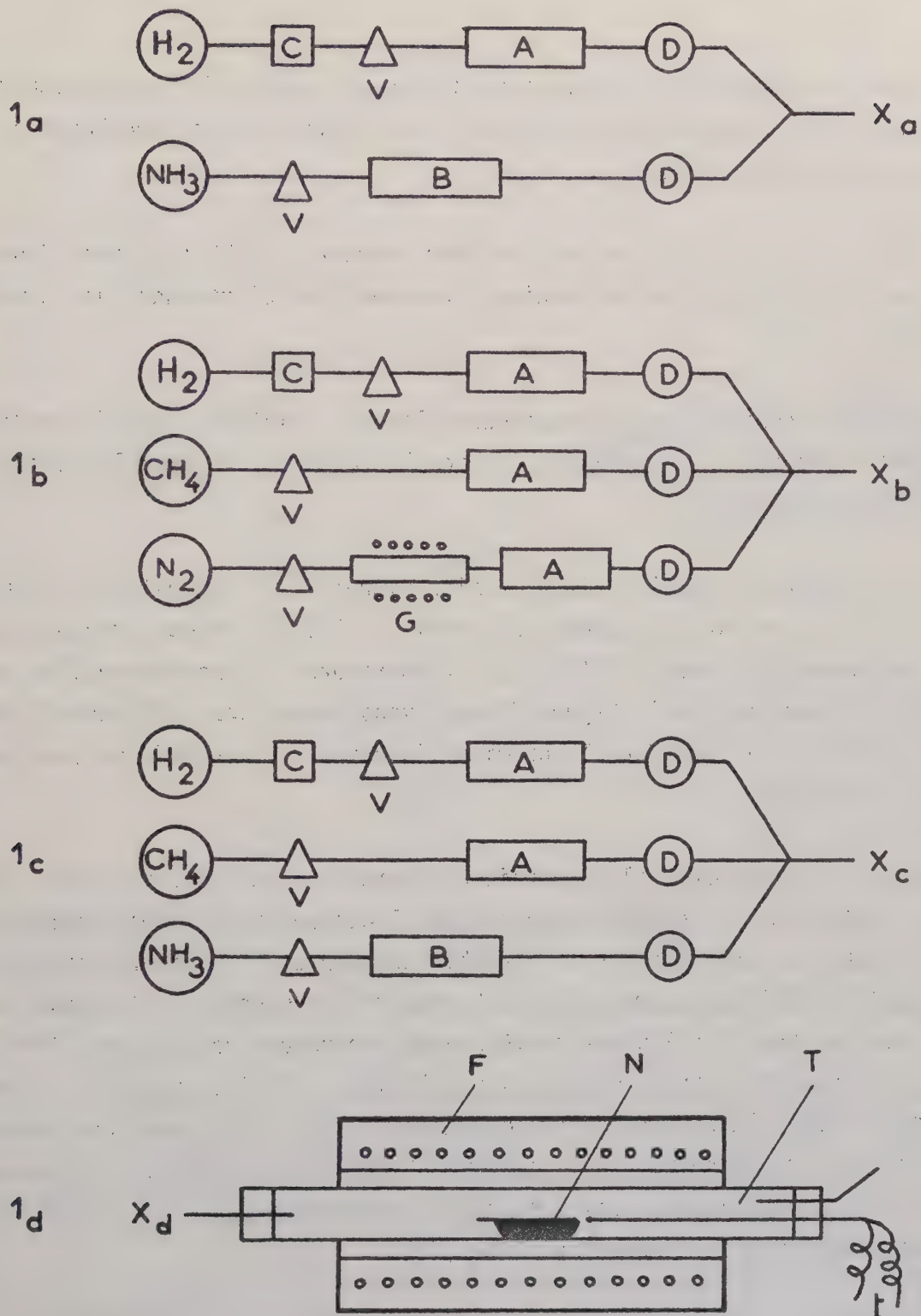


Figure 1

- une enceinte réactionnelle (1d) constituée par un tube (T) en réfractaire PYTHAGORAS type 610 dans lequel est placée une nacelle (II) en porcelaine où se trouve le produit traité.

Cet ensemble est chauffé au moyen d'un four ouvrant HERAEUS (F) garni d'une résistance en alliage chrome-aluminium-fer permettant d'atteindre une température de $1\ 100^{\circ}\text{C}$.

Un thermocouple constitué par une soudure platine - platine à 10% de rhodium et placé aussi près que possible de la nacelle permet de repérer la température de l'échantillon.

Comme nous le verrons par la suite certains nitrures et carbonitrures métalliques sont susceptibles de perdre une partie de l'azote et du carbone entrant dans leur composition sous l'effet de la température. Dans un deuxième appareillage schématisé sur la figure 2 nous avons soumis les différentes phases réfractaires obtenues dans le premier dispositif à un chauffage sous un courant d'hydrogène.

Au cours de ce traitement, il importait évidemment de ne pas fixer sur le produit de l'azote ou de l'oxygène provenant de l'atmosphère. Nous avons donc travaillé dans un tube laboratoire à double enveloppe (E) parcouru par de l'hydrogène (U) à 99,998% de pureté (H_2O : 5 ppm et O_2 : 5 ppm). L'échantillon placé dans une nacelle (N) était porté à une température voisine de $1\ 000^{\circ}\text{C}$ repérée au moyen d'un thermocouple (t) en platine - platine rhodié ; le tube laboratoire était placé dans un four ouvrant HERAEUS (F). Avant de pénétrer dans l'enceinte réactionnelle, le courant d'hydrogène traversait une capsule "deoxo" (C) et une colonne garnie d'anhydride phosphorique (A) ; le débit gazeux était réglé par des vannes pointeau (V).

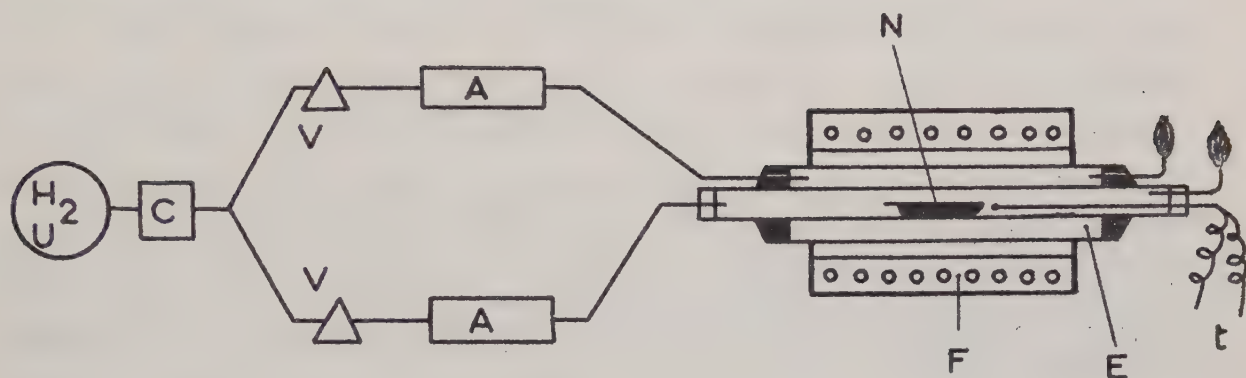


Figure 2

I-2- OBTENTION DES PHASES REFRACTAIRES.

A l'aide des dispositifs expérimentaux précédemment décrits nous avons pu réaliser trois types de préparation :

1 - *obtention des solutions solides de nitrures métalliques* en faisant réagir de l'ammoniac et de l'hydrogène sur un oxyde réactif. Le mélange gazeux produit par le dispositif (1a) est introduit dans l'enceinte réactionnelle (1d) en raccordant les tubulures Xa et Xd (figure 1).

2 - *obtention des carbonitrures métalliques* par action de l'hydrogène, du méthane et de l'azote ou de l'ammoniac sur un produit convenablement choisi. Le courant gazeux provenant du dispositif (1b) ou (1c) traverse le

tube laboratoire (1d) par jonction des tubulures X_b ou X_c à X_d . (figure 1)

3 - *obtention des nitrures et carbonitrures métalliques "inférieurs"* par chauffage sous courant d'hydrogène pur des phases réfractaires obtenues précédemment. Nous utilisons alors l'appareillage représenté sur la figure 2.

Dans tous les cas le produit à traiter était disposé en couche mince dans la nacelle de manière à favoriser le contact entre les réactifs, puis le débit gazeux était établi pendant une heure environ de manière à purger l'enceinte. La température était ensuite élevée progressivement (200°C/h environ) jusqu'à des valeurs comprises entre 500°C et $1\,000^{\circ}\text{C}$ puis maintenue une quinzaine d'heures à la valeur choisie. Au bout de ce laps de temps le produit était refroidi rapidement en sortant le tube laboratoire du four et en maintenant le courant gazeux.

Nous avons pu vérifier que dans ces conditions on aboutissait à des résultats reproductibles en opérant sur 0,5 à 1g de produit.

2 - TECHNIQUES ANALYTIQUES.

Les différents produits nitrurés et carbonitrurés que nous avons obtenus à l'aide des dispositifs expérimentaux précédemment décrits ont été examinés d'abord par analyse radiocristallographique et ensuite par analyse chimique.

2-1 - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.

L'analyse radiocristallographique nous a permis d'identifier à chaque instant les phases présentes dans les résidus. Nous avons effectué des diagrammes de poudre DEBYE et SCHERRER à l'aide du montage SEEMAN-BOHLIN en travaillant avec un monochromateur et les rayonnements $\text{CuK}_{\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$. Nous avons aussi utilisé une chambre de NONIUS dont le monochromateur était réglé sur la radiation CuK_{α} . Cette chambre permet d'obtenir quatre diagrammes à la fois ce qui présente un intérêt du point de vue étude qualitative de la différence de cristallinité des phases, les temps de pose et de développement étant rigoureusement les mêmes.

Les nitrures et oxynitrures mixtes ainsi que les carbonitrures simples et mixtes que nous avons examinés cristallisent tous dans le système cubique faces centrées avec des paramètres de l'ordre de 4 à 5 $\text{\AA}$. Afin d'obtenir un nombre suffisant de raies de diffraction X nous avons travaillé fréquemment avec la radiation du cuivre. Nous avons pu éliminer la fluorescence due à la présence de chrome, de vanadium ou de titane en intercalant entre le film et le faisceau diffracté une feuille d'aluminium 0,1mm d'épaisseur.

Pour certains de nos produits nous avons été amené à déterminer le paramètre de leur maille cristalline. Dans ce but nous avons effectué des diagrammes de poudre DEBYE et SCHERRER à l'aide d'une chambre cylindrique (circonférence 360mm) permettant d'atteindre des angles de diffraction supérieurs à 60° et nous avons utilisé la méthode d'extrapolation de TAYLOR et SINCLAIR (2). Comme nous le

verrons par la suite la précision de cette méthode est évidemment fonction du degré d'organisation cristalline des produits étudiés.

2-2 - ANALYSE CHIMIQUE.

Au cours de ce travail, il importait de doser d'une part les métaux et d'autre part les éléments non métalliques tels que le carbone et l'azote afin de pouvoir attribuer une composition chimique aux produits obtenus.

2-2-1 - Détermination des éléments métalliques.

Dans le cas des carbonitrures simples, nos déterminations analytiques ont porté sur un *seul métal* tel que :

le vanadium, le niobium ou le tantale.

Par contre lorsque nous avons préparé des nitrures ou des carbonitrures mixtes, nos dosages ont été effectués sur des produits renfermant dans leur composition *deux ou trois métaux* de nature différente :

- le chrome et le vanadium
 - le chrome et le titane
 - le vanadium et le titane
 - le niobium et le titane
- et le chrome, le vanadium et le titane.

Comme nous le verrons par la suite, la calcination à l'air de ces différentes phases réfractaires conduit suivant les cas à des oxydes simples, des mélanges d'oxydes ou à des oxydes mixtes bien définis. Lorsque nous avons affaire à des composés ne renfermant qu'un seul métal, celui-ci pouvait être dosé directement par gravimétrie de l'oxyde simple. Par contre dans l'oxydation d'une phase mixte conduisant à un oxyde mixte ou à un mélange d'oxydes, il importait de connaître les proportions de l'un des métaux présents pour déterminer l'autre par différence.

En définitive, la détermination des éléments métalliques présents dans les produits réfractaires examinés a comporté essentiellement :

- la gravimétrie des oxydes résultant de l'oxydation à l'air des nitrures et carbonitrures ;
- la détermination particulière de l'un des métaux, voir même des deux métaux entrant dans la composition d'une phase mixte.

2-2-1-1 - Gravimétrie des oxydes

Les différents nitrures et carbonitrures métalliques ont été calcinés à l'air pendant des durées d'une vingtaine d'heures et nous avons vérifié que l'oxydation était bien complète à la température choisie. Les résidus ainsi obtenus ont été soumis à un examen radiocristallographique de façon à pouvoir identifier les oxydes présents.

Les conditions d'oxydation des carbonitrures simples de vanadium, niobium et tantale sont rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU II

Carbonitrure	Vanadium	Niobium	Tantale
Oxyde obtenu	V_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5
Température °C	600	800	900

Dans le cas du vanadium, il faut veiller à ne pas dépasser la température de 600° C ce qui aurait pour effet de fondre l'hémi-pentaoxyde et d'entraîner ainsi une perte d'oxygène.

En ce qui concerne les phases mixtes, nous avons suivi leur oxydation par analyse thermogravimétrique. Sur la figure 3 sont rassemblées les courbes de thermopésée effectuées à l'aide d'une thermobalance A.D.A.M.E.L. - CHEVENARD à enregistrement photographique avec un programme de montée de température de

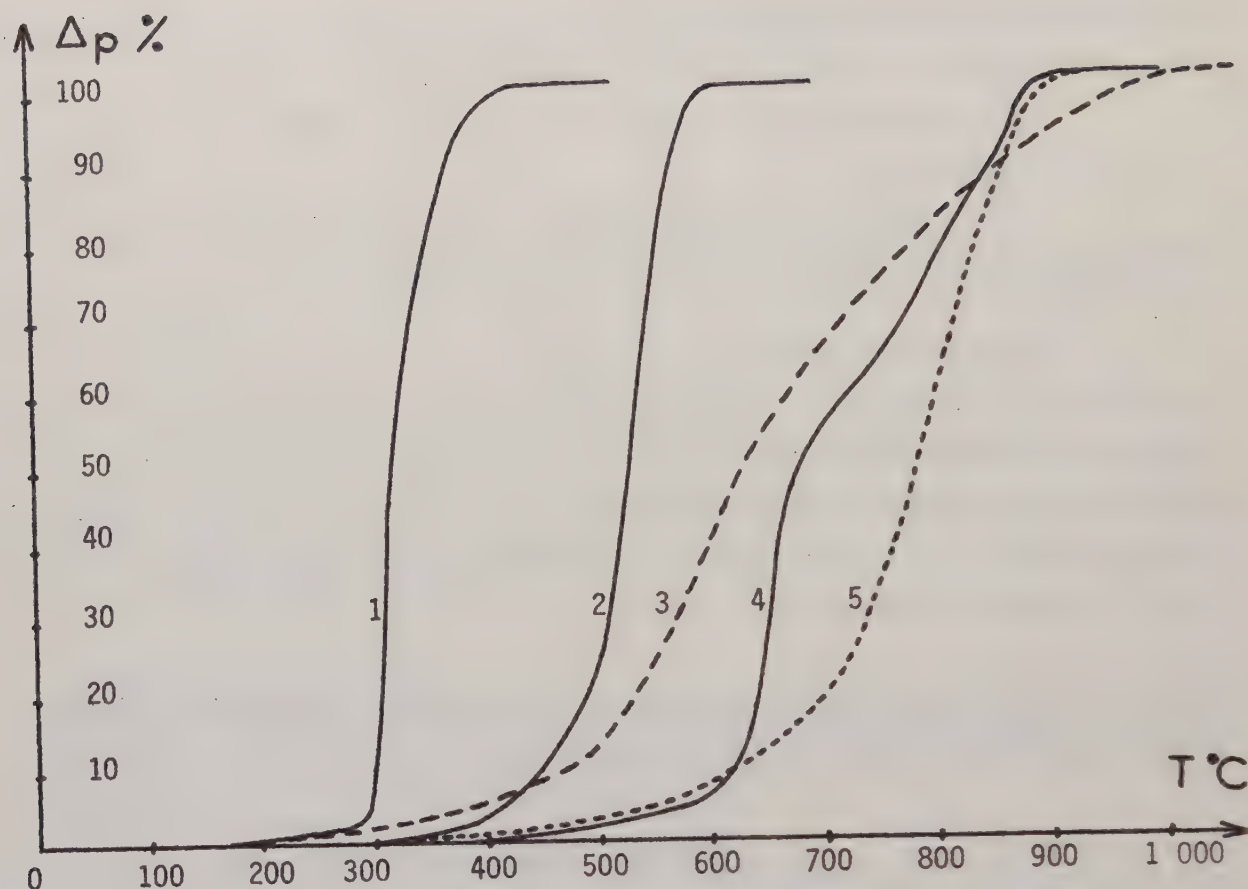


Figure 3

Oxydation des solutions solides de nitrures à base de :

- niobium et de titane : 1
- vanadium et de titane : 2
- chrome et de titane : 3
- chrome et de vanadium : 4
- chrome, de vanadium et de titane : 5

150°/h. Ces enregistrements ont été effectués à l'air sur des solutions solides de nitrures obtenues à 1 000° C et renfermant des proportions équivalentes de métaux. L'examen de ces différentes courbes montre qu'il existe

une différence importante entre l'oxydation de nitrures mixtes à base de chrome et celle de nitrures mixtes exempts de chrome. En effet, l'oxydation des solutions solides TiN-CrN et CrN-VN n'est pas terminée avant 900° C, la solution solide ternaire CrN-VN-TiN est encore plus difficilement oxydable. Par contre les composés mixtes TiN-NbN et TiN-VN sont oxydés complètement dès 420° C dans le premier cas et 620° C dans le deuxième cas.

L'analyse thermogravimétrique exige des quantités de produit relativement importantes (700 à 800 mg) ce qui diminue la surface de contact entre le produit et l'oxygène de l'air. De plus de telles oxydations ont été effectuées en des temps assez courts (montée de température de 150°/h).

Il est possible d'arriver à des oxydations complètes en diminuant les températures de calcination mais en opérant alors sur des quantités de produits moins importantes (100 à 150 mg) et pendant des temps plus longs (une vingtaine d'heures). Il est nécessaire de réduire les températures d'oxydation uniquement dans le cas où des oxydes fusibles (V_2O_5) apparaissent dans les résidus.

Nous avons résumé dans le tableau III les conditions de température dans lesquelles ont été effectuées nos déterminations gravimétriques ainsi que les différents oxydes présents dans les résidus.

L'oxydation de phases mixtes conduit donc à un mélange d'oxydes définis et nous allons voir maintenant les méthodes qui nous ont permis de déterminer directement un ou deux des éléments métalliques dans ces différentes phases.

TABLEAU III

Métaux présents dans le produit à analyser	Température °C	Oxydes	
Ti-Cr	1 000	TiO ₂ + Cr ₂ O ₃	
Ti-V	600	TiO ₂ + V ₂ O ₅	
Ti-Nb	700	TiO ₂ + Nb ₂ O ₅	
Cr-V-Ti	800	TiO ₂ + CrVO ₄	
Cr-V {	$\frac{\text{Cr}}{\text{V}} = 1$	800	CrVO ₄
	$\frac{\text{Cr}}{\text{V}} = 3$	800	CrVO ₄ + Cr ₂ O ₃
	$\frac{\text{Cr}}{\text{V}} = 0,3$	600	CrVO ₄ + V ₂ O ₅

2-2-1-2 - Dosage d'un métal ou de deux métaux

L'analyse chimique de composés mixtes nécessitait la mise en solution des produits solides que nous obtenions. Nous nous sommes inspiré d'un procédé proposé par LYDEN (1) qui parvenait à "dissoudre" un oxyde réfractaire tel que Cr₂O₃ par attaque au moyen du bromate de potassium. Nos solutions solides de nitrures ou de carbonitrures très finement broyées ont été oxydées rapidement au moyen de bromate de potassium en milieu sulfurique. Une fois la dissolution du produit terminée, il suffit de rajouter un léger excès d'acide sulfurique et de concentrer la solution de façon à éliminer l'excès de bromate transformé en brome. Les métaux sont alors à leur degré d'oxydation maximum.

A partir de telles solutions aqueuses, le chrome et le vanadium ont pu être déterminés volumétriquement en réduisant par les sels ferreux le chrome (VI) en chrome (III) (4a) ou le vanadium (V) en vanadium (IV) (4b). Au cours de ces

dosages, le titane n'interfère pas ; celui-ci était déterminé par différence à partir de la gravimétrie des oxydes résultant de la calcination des phases mixtes renfermant :

du titane et du chrome
du titane et du vanadium
ou du titane, du chrome et du vanadium.

Lorsque le chrome et le vanadium étaient associés dans le produit à doser, la méthode proposée par DUCRET (5) nous a permis de doser directement ces deux métaux. Notons au passage que les résultats ainsi obtenus ont été corroborés par la gravimétrie.

Quant aux phases mixtes renfermant du titane et du niobium nous avons vu précédemment que leur pyrolyse à l'air conduisait au mélange des oxydes TiO_2 et Nb_2O_5 . Ce mélange d'oxydes a été attaqué par du pyrosulfate de potassium puis le résidu a été traité par une solution d'acide tartrique ; enfin un dosage colorimétrique des deux métaux a été réalisé sur cette solution. Le niobium et le titane ont été dosés en mesurant l'absorption dans l'ultraviolet des complexes du niobium (V) et du titane (IV) avec l'eau oxygénée, selon une méthode proposée par CHARLOT et SAULNIER (6) (4c).

Nous avons pu confirmer par gravimétrie des oxydes les résultats obtenus par spectrophotométrie.

2-2-2 - Dosage des éléments non métalliques.

Dans les produits examinés au cours de notre travail nous avons dosé également, l'azote et le carbone. Quant au pourcentage d'oxygène il était estimé par la différence à 100% à laquelle conduisait la somme des teneurs en métal et élément non métallique tel que l'azote ou le carbone.

Nos déterminations d'azote ont été effectuées par la méthode de DUMAS en opérant par microanalyse. Nous avons pu vérifier (18) en accord avec d'autres auteurs (7) (36) que la technique de KJELDAHL ne pouvait être appliquée aux nitrures métalliques. En effet quel que soit le catalyseur utilisé pour diminuer la durée de l'attaque de la phase réfractaire, la transformation de l'azote en sel d'ammonium est souvent incomplète. Il faut noter par ailleurs que les produits obtenus à des températures voisines de $1\ 000^{\circ}\text{C}$ sont bien cristallisés et peu réactifs par conséquent. Si on prolonge la durée de l'attaque pour aboutir à une dissolution totale, une partie de l'azote est alors perdue sous forme d'azote élémentaire.

Le procédé classique de DUMAS a été modifié de manière à libérer plus facilement l'azote du nitrure métallique en mettant en oeuvre un oxydant plus puissant que l'oxyde de cuivre utilisé habituellement. La prise était mélangée intimement avec de l'hémipentaoxyde de vanadium ou du trioxyde de tungstène, puis le grillage était effectué en atmosphère de gaz carbonique jusqu'à des températures pouvant atteindre $1\ 000^{\circ}\text{C}$. L'analyse était poursuivie jusqu'à l'apparition de microbulles.

Le dosage microanalytique du carbone ne présente pas de difficultés particulières puisque la plupart des carbonitrures métalliques sont oxydés totalement à des températures voisines de $1\ 000^{\circ}\text{C}$ en présence d'oxygène.

CHAPITRE II

SOLUTIONS SOLIDES DE NITRURES ET D'OXYNITRURES METALLIQUES.

Avec le présent chapitre commence l'exposé de nos résultats relatifs à l'obtention des solutions solides entre les oxynitrides et les nitrides de certains éléments de transition.

Nous avons jugé utile de rappeler brièvement les caractéristiques structurales des nitrides simples afin d'en déduire les possibilités de miscibilité à l'état solide entre ces différents produits réfractaires. Seul un certain nombre de ces solutions solides avait été signalé jusqu'à présent ; c'est précisément en étudiant leur mode de formation habituel que nous en trouverons la raison.

Au cours de notre travail nous nous sommes proposé de préparer des phases mixtes en soumettant des composés convenablement choisis à l'action de l'ammoniac à des températures ne dépassant pas $1\ 000^{\circ}\text{C}$. Si les composés du zirconium et du hafnium se combinent difficilement avec l'ammoniac dans ces conditions alors que ceux du molybdène et du tungstène facilement réduits en métal se transforment ensuite en nitride selon un processus déjà connu, nous avons eu l'occasion de montrer qu'un tel procédé pouvait être appliqué avec succès à la fabrication d'oxynitrides et de nitrides de titane, vanadium, niobium, tantale et chrome. C'est donc à la formation de solutions solides entre les nitrides de ces métaux que nous avons consacré nos recherches ; les résultats obtenus ainsi font l'objet du présent chapitre.

I - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

I-1 - CARACTERISTIQUES DES NITRURES SIMPLES ET DE LEURS SOLUTIONS SOLIDES.

I-1-1- Caractéristiques des nitrures métalliques simples.

En première approximation, les nitrures simples des éléments de transition envisagés peuvent être classés, d'après leur composition, en deux groupes :

- les nitrures "supérieurs" répondant à la formule générale : MN
- les nitrures "inférieurs" correspondant à la formule M_2N

où M représente un métal de transition.

La plupart de ces phases cristallisent dans des systèmes de symétrie cubique ou hexagonale et demeurent homogènes dans un domaine de composition plus ou moins important. Nous avons rassemblé dans le Tableau IV les caractéristiques structurales de ces différentes phases simples.(10)

Il importe également de mentionner l'existence d'oxynitrures de titane (24), de vanadium (19) (3), de niobium (36) (18) et de chrome (20) ; ils cristallisent tous dans le système cubique et résultent de la substitution d'une partie de l'azote par de l'oxygène dans le réseau du nitrure simple "supérieur". De tels composés ont été signalés dans les produits de réaction de l'ammoniac sur des combinaisons métalliques oxygénées.

Les atomes d'azote sont, suivant le nitrure considéré, liés plus ou moins solidement aux atomes métalliques. En effet, soumis à des chauffages à des températures supérieures à 1 000° C sous vide ou en atmosphère inerte, les nitrures métalliques peuvent perdre de l'azote. La stabilité thermique décroît lorsqu'on

TABLEAU IV

Métal	Phase	Système cristallin	Domaine de composition.	Paramètres cristallins
Ti	TiN	C.F.C.	TiN _{1,00}	a = 4,244 Å
			TiN _{0,38}	a = 4,221 Å
V	VN	C.F.C.	VN _{1,00}	a = 4,130 Å
			VN _{0,72}	a = 4,066 Å
	V ₂ N	H	VN _{0,50}	a = 2,839 Å c = 4,560 Å
			VN _{0,48}	a = 2,823 Å c = 4,545 Å
Nb	ε	H	NbN _{1,00}	a = 2,959 Å c = 11,271 Å
	δ'	H	NbN _{0,95}	a = 2,968 Å c = 5,549 Å
	δ	C.F.C.	NbN _{0,98}	a = 4,392 Å
			NbN _{0,88}	a = 4,381 Å
	γ	T	NbN _{0,79}	a = 4,386 Å c = 4,335 Å
			NbN _{0,75}	a = 4,385 Å c = 4,310 Å
	β	H	NbN _{0,50}	a = 3,056 Å c = 4,995 Å
			NbN _{0,40}	a = 3,056 Å c = 4,957 Å
Ta	TaN	H	TaN _{1,00}	a = 5,1913 Å c = 2,9108 Å
			TaN _{0,90}	a = 2,938 Å c = 2,883 Å
			TaN _{0,80}	a = 2,925 Å c = 2,876 Å
	Ta ₂ N	H	TaN _{0,50}	a = 3,042 Å c = 4,923 Å
			TaN _{0,41}	a = 3,048 Å c = 4,915 Å
Cr	CrN	C.F.C.	CrN	a = 4,140 Å
	Cr ₂ N	H	CrN _{0,50}	a = 4,805 Å c = 4,480 Å
			CrN _{0,38}	a = 4,786 Å c = 4,463 Å

C.F.C. : cubique faces centrées type NaCl - H : hexagonal - T : tétragonal.

passer des nitrures des éléments du groupe IVa à ceux du groupe VIA de la classification périodique ; nous pouvons en donner une idée par les valeurs reproduites dans le Tableau V, des pressions d'azote auxquelles conduisent les nitrures de titane, de vanadium et de chrome portés à 1 500°K.

TABLEAU V

<i>Stabilité thermique des nitrures chauffés à 1 500° K</i>			
Nitrure	Pression d'azote en atm.	Phase obtenue	Références.
* TiN	$2,1 \cdot 10^{-11}$	TiN	11
* VN	$3,7 \cdot 10^{-2}$	V ₂ N	12
CrN	10	Cr	13
Cr ₂ N	$2 \cdot 10^{-2}$	Cr	13

Les pressions d'azote sont calculées d'après les relations suivantes :

- pour le titane : $\log p_{N_2} = - 2,7859 \cdot 10^4 T^{-1} - 0,40 \cdot 10^{-4} T + 7,963$

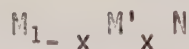
- pour le vanadium : $\log p_{N_2} = - 2,916 \cdot 10^3 T^{-1} + 0,521$.

Quant aux oxynitrures des éléments de transition, il ne semble pas qu'ils puissent résister à des chauffages effectués à des températures supérieures à 1 000° C (40) (18).

I-1-2 - Caractéristiques des solutions solides de nitrures.

De l'examen de leurs caractéristiques structurales, il ressort qu'un certain nombre de conditions favorables (isomorphisme, paramètres cristallins voisins...) sont réunies pour obtenir une miscibilité sinon totale du moins partielle entre deux nitrures simples.

Effectivement DUWEZ et ODELL (14) ont mis en évidence toute une série de solutions solides binaires cristallisant dans le système cubique et répondant à la formule générale suivante :



où M et M' représentent des éléments de transition des groupes IVa et Va de la classification périodique. En particulier, selon ces auteurs, la variation continue du paramètre cristallin de ces phases mixtes apparaît comme une preuve de la miscibilité complète entre les nitrures de :

- titane et vanadium
- titane et niobium
- vanadium et niobium

que nous nous proposons d'examiner.

Par contre, selon SCHÖNBERG (15), les nitrures CrN ou VN ne pourraient dissoudre dans leur réseau cristallin cubique que des proportions limitées (25 moles pour cent) de nitrure TaN appartenant au système hexagonal.

Ces quelques résultats, qui constituent à l'heure actuelle (27) l'essentiel de nos connaissances sur les solutions solides de nitrures (dans les cas des métaux envisagés) laissent encore un certain nombre de questions pendantes : a) mis à part le travail de SCHÖNBERG nous n'avons trouvé aucune indication sur la "solubilité" du nitrure de chrome CrN dans un autre nitrure isomorphe tel que TiN ou VN ; b) la miscibilité entre nitrures "inférieurs" M_2N ne semble pas avoir retenu l'attention des chercheurs ; c) bien que la plupart des oxynitrures simples signalés jusqu'ici appartiennent au système cubique il ne semble pas que l'on ait envisagé leur possibilité de syncristallisation.

I-2 - OBTENTION DES SOLUTIONS SOLIDES DE NITRURES.

Les méthodes signalées dans la littérature (14) (15) (16) (17) pour obtenir les différentes solutions solides binaires de nitrures des métaux des groupes IVa, Va et VIa de la classification périodique se ramènent aux deux catégories suivantes :

I-2-1 - Réaction entre nitrures.

C'est la méthode classique utilisée par la majorité des auteurs. Elle consiste à chauffer en atmosphère d'azote à haute température des nitrures simples mélangés en proportions convenables suivant la réaction :



où M et M' représentent des éléments métalliques.

Pour réaliser une réaction complète entre deux phases solides et réfractaires, il est nécessaire d'effectuer les traitements thermiques sur des produits répondant à une granulométrie très stricte et agglomérés par compression de façon à avoir un mélange intime des poudres et améliorer la vitesse de réaction. Il n'en reste pas moins que souvent plusieurs chauffages entrecoupés de broyages destinés à homogénéiser le mélange réactionnel sont nécessaires. De plus il est difficile de maintenir une atmosphère inerte à haute température et l'attaque des enceintes réactionnelles par les nitrures peut entraîner la pollution des produits obtenus.

Par ce procédé DUMEZ et ODELL (14) ont préparé certaines solutions solides binaires de nitrures en travaillant à des températures comprises entre 2 125 et 2 600° C. Dans le Tableau VI nous rassemblons une partie de leurs résultats relatifs aux systèmes binaires que nous avons étudiés.

Il est bien évident qu'une telle méthode exclut la possibilité de préparer des solutions solides à base de chrome. En effet la stabilité thermique du nitrure CrN n'est pas suffisante et aux températures élevées auxquelles il faut travailler, il serait complètement dissocié avant d'avoir eu le temps diffuser dans l'autre phase.

TABLEAU VI

Système	Traitement thermique.
NbN- TiN	2 550° C pendant 4 heures jusqu'à 50 % en NbN 2 575° C pendant 4 heures au-dessus de 50 % en NbN
VN - NbN	2 125° C pendant 2 heures et porté à 2 225° C
TiN - VN	2 425° C pendant 2 heures entre 40 et 70 % de VN. 2 125° C pendant 2 heures pour les autres proportions.

I-2-2 - Nitruration des alliages métalliques.

Par action de l'ammoniac à des températures comprises entre 650 et 950°C sur des alliages métalliques, eux-mêmes obtenus à 1 500° C, SCHÖNBERG (15) a pu préparer des solutions solides de nitrures à base de tantale du type Ta-M-N avec M = Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni. Les temps de nitruration varient de deux heures à deux semaines. Par ce procédé SCHÖNBERG a pu préparer des phases mixtes de nitrures à base de chrome mais seul le système binaire TaN-CrN a été étudié.

La nitruration des alliages métalliques peut apparaître comme une méthode assez séduisante pour obtenir des nitrures mixtes en ce sens qu'elle ne nécessite pas des températures élevées. Cependant les difficultés que l'on éprouve à préparer ces alliages métalliques puis à les nitrurer enlèvent bien des avantages à un tel procédé. En effet la nitruration est souvent incomplète car il se forme une couche de nitrure imperméable à l'action de l'ammoniac et des broyages d'homogénéisation sont nécessaires.

2 - PARTIE EXPERIMENTALE

Nous avons montré récemment (18) (19) (20) que des oxydes réactifs provenant de la pyrolyse de complexes organiques métalliques ou d'hydroxydes pouvaient réagir avec l'ammoniac à des températures relativement basses pour donner des oxynitrures susceptibles de se transformer en nitrures exempts d'oxygène si la nitruration était poursuivie entre 800 et 1 000° C. Il nous a donc paru intéressant d'essayer de décomposer en atmosphère d'ammoniac des combinaisons métalliques convenablement choisies afin de former des solutions solides de nitrures.

2-1- SYSTEME CHROME-VANADIUM.

2-1-1 - Composés de départ.

Nous avons utilisé trois types de composés : des mélanges de complexes oxaliques, des complexes oxaliques mixtes et des hydroxydes coprécipités.

Mélanges de complexes oxaliques

Les mélanges intimes d'oxalates ont été obtenus à partir des sels complexes suivants :

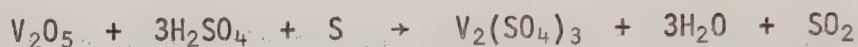
- le trioxalato-chromate (III) d'ammonium $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $3\text{H}_2\text{O}$
 - le dioxalato-vanadate (IV) d'ammonium $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, $2\text{H}_2\text{O}$
- dont les préparations sont bien connues (21).

Les deux complexes sont mis en solution aqueuse suivant les proportions $x(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + (1-x)(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ avec $0 < x < 1$ et recristallisés par évaporation

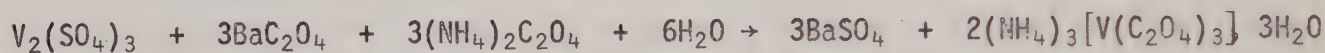
Complexes oxaliques mixtes

Nous avons utilisé des complexes mixtes du type $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ($0 < x < 1$) obtenus à partir des complexes simples de chrome (III) et de vanadium (III).

Si l'obtention du sel de vanadium (IV) s'effectue aisément, l'obtention du sel de vanadium (III) est par contre un peu plus délicate. Nous nous sommes inspiré pour cette préparation de celle des complexes trioxaliques de fer (22). Il faut tout d'abord préparer le sulfate de vanadium (III) par réduction de l'hémipentaoxyde V_2O_5 en milieu sulfurique par le soufre.



Après avoir obtenu le sulfate de vanadium (III) dont la préparation est bien décrite (23), les réactifs à mettre en oeuvre sont calculés d'après l'équation réactionnelle suivante :



Il suffit alors de mettre en solution aqueuse les complexes simples de chrome (III) et de vanadium (III) en proportions convenables pour obtenir le complexe mixte qui cristallise par évaporation :



Nous avons vérifié que la pyrolyse du complexe mixte en atmosphère réductrice conduit dès $500^\circ C$ à la solution solide des oxydes Cr_2O_3 - V_2O_3 .

Hydroxydes coprécipités

Nous avons obtenu les coprécipités d'hydroxydes en précipitant par l'ammoniaque les oxydes hydratés de chrome et de vanadium à partir de solutions aqueuses de nitrate de chrome et de sulfate de vanadium (IV). Les précipités sont lavés jusqu'à élimination des ions sulfate et séchés à l'étuve à $100^\circ C$ pendant une douzaine d'heures.

La pyrolyse en atmosphère réductrice de tels coprécipités conduit dès $500^\circ C$ à la solution solide des oxydes Cr_2O_3 - V_2O_3 finement cristallisés.

Les différents composés de départ ont été traités dans les mêmes conditions, c'est à dire soumis à l'action d'un courant gazeux constitué par de l'ammoniac (10l/h) et de l'hydrogène (10l/h) à des températures comprises entre 500 et 1 000° C pendant une vingtaine d'heures.

2-1-2 - Examen des produits obtenus.

De l'examen des résidus de traitement par l'ammoniac des oxalates mixtes (Tableau VII), des coprécipités d'oxydes hydratés (Tableau VIII) et des mélanges d'oxalates (Tableau IX), il ressort que la nitruration devient appréciable dès 500° C. La fixation d'azote commence certainement à des températures inférieures mais les produits obtenus dans ces conditions présentent une telle sensibilité vis à vis de l'oxygène de l'air qu'ils ne peuvent être analysés de manière précise.

Que l'on soumette à l'action de l'ammoniac un oxalate mixte ou un coprécipité d'oxydes hydratés, on parvient toujours à des résidus de composition très voisine. La teneur en oxygène diminue régulièrement au fur et à mesure que l'on élève la température de nitruration, puis tend à devenir négligeable à partir de 700° C environ. Par contre un mélange d'oxalates traité de manière identique conduit souvent à des résidus renfermant encore des proportions notables d'oxygène à 800° C et même à 1 000° C.

La totalité des produits examinés dans les tableaux VII et VIII fournissent un seul système de raies de diffraction X attribuables à une phase cubique (C), dont le paramètre n'est pas influencé notablement par la présence d'oxygène. Toutefois, du fait qu'ils sont obtenus à des températures relativement basses, les résidus de nitruration effectuée à 500° C sont souvent mal cristallisés comme en témoigne la largeur des raies observées sur les clichés X. A titre d'exemple, nous reproduisons sur la figure 4 l'enregistrement spectrophotométrique des diagrammes de deux échantillons provenant de l'action de l'ammoniac à 500 et 1 000° C

TABLEAU VII

Rapport atomique $\frac{\text{Cr}}{\text{V}}$	Essai n°	T°C	Analyse chimique				Formule
			% Cr	% V	% N	Total	
0,33	1	1000	19,6	58,1	22,2	99,9	Cr _{0,25} V _{0,75} N _{1,04}
	2	800	19,6	58,1	22,0	99,7	Cr _{0,25} V _{0,75} N _{1,03}
	3	700	19,5	58,0	22,4	99,9	Cr _{0,25} V _{0,75} N _{1,05}
	4	600	19,4	57,6	22,1	99,1	Cr _{0,25} V _{0,75} N _{1,04}
	5	500	18,8	55,7	21,7	96,2	Cr _{0,20} V _{0,61} N _{0,87} O _{0,13}
1	6	1000	40,0	39,6	21,3	100,9	Cr _{0,50} V _{0,50} N _{0,98}
	7	800	39,6	39,4	20,2	99,2	Cr _{0,50} V _{0,50} N _{0,94}
	8	700	38,3	38,0	22,7	99,0	Cr _{0,44} V _{0,44} N _{0,96} O _{0,04}
	9	600	38,2	37,8	22,4	98,4	Cr _{0,43} V _{0,43} N _{0,94} O _{0,06}
	10	500	36,0	35,7	20,9	92,6	Cr _{0,35} V _{0,35} N _{0,76} O _{0,24}
3	11	1000	59,1	19,3	22,1	100,5	Cr _{0,75} V _{0,25} N _{1,04}
	12	800	59,0	19,3	21,7	100,0	Cr _{0,75} V _{0,25} N _{1,02}
	13	700	58,3	19,1	21,9	99,3	Cr _{0,75} V _{0,25} N _{1,04}
	14	600	58,1	19,0	21,0	98,1	Cr _{0,69} V _{0,23} N _{0,92} O _{0,07}
	15	500	53,8	17,6	21,2	92,6	Cr _{0,51} V _{0,17} N _{0,75} O _{0,23}

TABLEAU VIII

Rapport atomique $\frac{\text{Cr}}{\text{V}}$	Essai n°	T°C	Analyse chimique				Formule
			%Cr	%V	%N	Total	
0,33	1	1000	19,8	58,3	22,0	100,1	Cr _{0,25} V _{0,75} N _{1,03}
	2	800	19,6	58,1	21,9	99,6	Cr _{0,25} V _{0,75} N _{1,03}
	3	700	19,5	57,7	22,1	99,3	Cr _{0,25} V _{0,75} N _{1,04}
	4	600	19,2	56,9	22,5	98,6	Cr _{0,21} V _{0,63} N _{0,91} O _{0,05}
	5	500	18,9	55,9	20,3	95,1	Cr _{0,20} V _{0,61} N _{0,82} O _{0,17}
1	6	1000	39,7	39,1	21,6	100,4	Cr _{0,50} V _{0,50} N _{1,00}
	7	800	39,5	38,9	20,6	99,0	Cr _{0,50} V _{0,50} N _{0,96}
	8	700	39,0	38,3	20,9	98,2	Cr _{0,46} V _{0,46} N _{0,93} O _{0,07}
	9	600	38,5	37,8	20,2	96,5	Cr _{0,44} V _{0,44} N _{0,86} O _{0,13}
	10	500	36,1	35,4	20,3	91,8	Cr _{0,35} V _{0,35} N _{0,74} O _{0,26}
3	11	1000	59,1	19,3	21,4	99,8	Cr _{0,75} V _{0,25} N _{1,01}
	12	800	58,5	19,1	21,8	99,4	Cr _{0,75} V _{0,25} N _{1,03}
	13	700	58,1	19,0	22,6	99,7	Cr _{0,75} V _{0,25} N _{1,08}
	14	600	58,1	19,0	21,7	98,8	Cr _{0,69} V _{0,23} N _{0,95} O _{0,05}
	15	500	56,0	18,3	20,5	94,8	Cr _{0,60} V _{0,20} N _{0,82} O _{0,18}

TABLEAU IX

Rapport atomique $\frac{\text{Cr}}{\text{V}}$	Essai n°	T° C	Analyse radiocristallographique		
0,33	1	1000	C		
	2	800	C		
1	3	1000	C + R		
	4	800	C		
	5	700	C		
	6	500	C + R		
3	7	1000	C + R		
	8	800	C		
C : phase cubique faces centrées type B ₁ R : phase rhomboédrique correspondant à Cr ₂ O ₃ .					
Essai cor- respondant n°	Analyse chimique				Formule
	% Cr	% V	% N	Total	
1	20,1	58,6	21,5	100,2	Cr _{0,25} V _{0,75} N _{0,99}
2	20,0	58,1	21,3	99,4	Cr _{0,25} V _{0,75} N _{0,99}
4	39,5	37,4	20,2	97,1	Cr _{0,46} V _{0,46} N _{0,89} O _{0,11}
8	57,4	20,8	20,7	98,9	Cr _{0,73} V _{0,24} N _{0,96} O _{0,04}

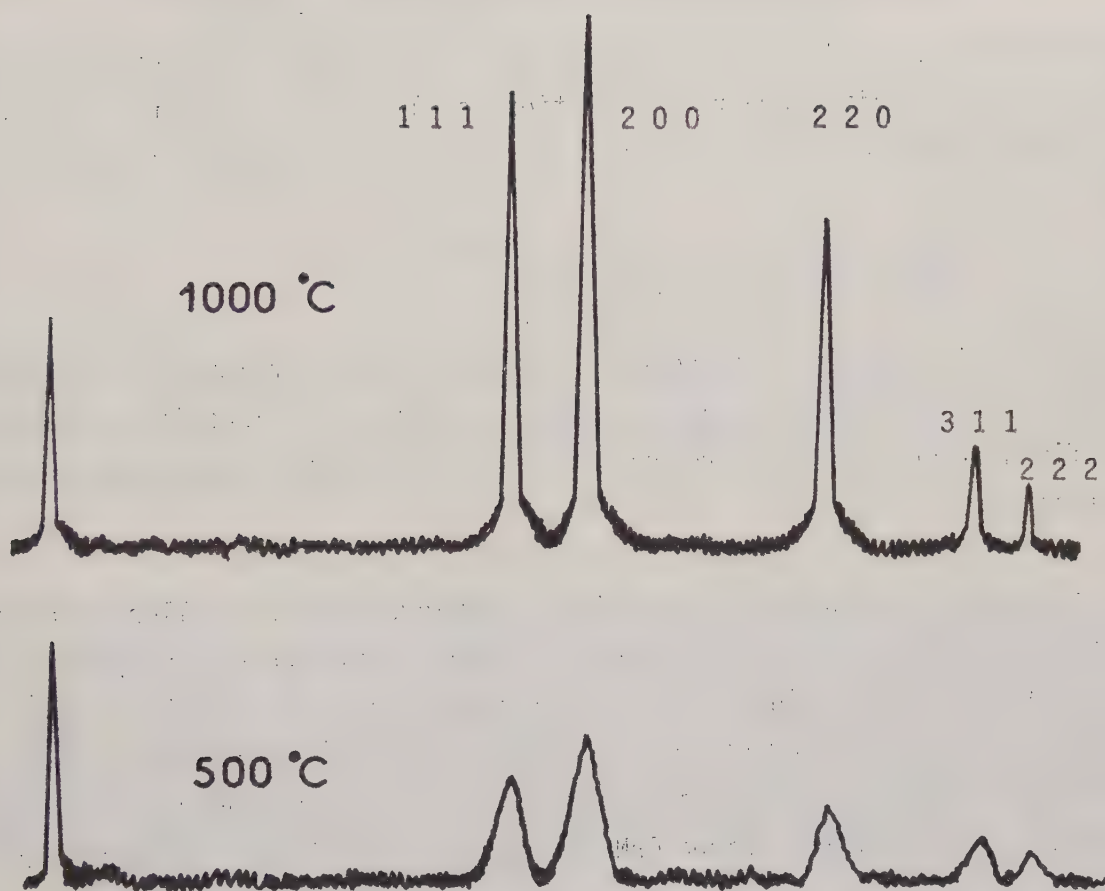


Figure 4

sur un oxalate mixte renfermant des proportions équivalentes de chrome et de vanadium (essais n° 6 et 10 du tableau VII). Quant aux *mélanges d'oxalates* traités dans les mêmes conditions, ils conduisent souvent à des produits constitués par une phase cubique analogue à la précédente et par une phase rhomboédrique correspondant à l'oxyde Cr_2O_3 .

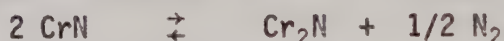
2-1-3 - Mise en évidence de la solution solide.

L'apparition d'un seul système de raies de diffraction X attribuables à une phase cubique ne saurait prouver la formation complète d'une solution solide entre deux nitrures tels que CrN et VN dont les paramètres cristallins sont très voisins :

$$\begin{array}{l} \text{CrN : } a = 4,149 \text{ \AA} \text{ (15) ou } 4,140 \text{ \AA} \text{ (9)} \\ \text{VN : } a = 4,139 \text{ \AA} \text{ (12)} \end{array}$$

Il apparaissait donc qu'on ne pourrait démontrer avec certitude un déplacement des raies de diffraction aux grands angles puisque nous disposions souvent de produits finement cristallisés produisant seulement des raies très larges dans ces conditions.

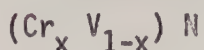
C'est seulement en étudiant la stabilité thermique des échantillons obtenus que nous avons pu démontrer que le nitrure de chrome avait pu ou non syncristalliser avec le nitrure de vanadium. En effet lorsqu'on chauffe à 1 000° C dans une atmosphère d'azote et d'hydrogène à parties égales, un *mélange* des deux nitrures on aboutit à deux phases bien différenciées VN et Cr₂N car on réalise ainsi les conditions où le nitrure cubique CrN se décompose en nitrure hexagonal Cr₂N :



Par contre le même traitement appliqué à une *solution solide* des deux nitrures laisse absolument inchangé le système cubique initial. Ceci revient à montrer qu'en solution solide dans le réseau cubique de VN, le nitrure de chrome CrN est "stabilisé" vis à vis de sa dissociation.

L'ensemble des résidus de nitruration fournissant un diagramme X comportant un seul système de raies indexables dans une symétrie cubique ont donc été chauffés à 1 000° C pendant une vingtaine d'heures dans une atmosphère constituée par des proportions égales d'azote et d'hydrogène puis ils ont été soumis à une analyse radiocristallographique.

De tous les échantillons ainsi examinés il ressort que le traitement par l'ammoniac des oxalates mixtes (tableau VII) et des coprécipités d'oxydes hydratés (tableau VIII) conduit dès 500° C à de véritables *solutions solides d'oxynitrures* de chrome et de vanadium. Ces phases sont représentées par des formules faisant apparaître un certain nombre de défauts sur l'arrangement des éléments métalliques dans le cristal. C'est à la suite des travaux de BRAUER (36) relatifs aux oxynitrures de niobium que nous avons formulé une telle hypothèse à propos de nos oxynitrures mixtes. Il importerait évidemment de vérifier le bien fondé de ces résultats au moyen de mesures de densité par exemple. Enfin si on opère la nitruration entre 700° C et 800° C, on aboutit alors à des *solutions solides de nitrures exemptes d'oxygène* :



Seuls les mélanges d'oxalates renfermant des proportions de vanadium égales ou supérieures à celles de chrome, s'ils sont traités par l'ammoniac entre 800° C et 1 000° C peuvent conduire à de véritables phases mixtes. Par contre, c'est à un mélange de nitrures que l'on aboutit par action de l'ammoniac à 800° C sur un mélange d'oxalates riche en chrome (essai n° 8 du tableau IX).

2-2 - SYSTEME CHROME-TITANE.

2-2-1 - Composés de départ.

Lorsque nous avons traité par l'ammoniac des mélanges de complexes oxaliques de chrome (III) et de titane (IV), nous avons toujours obtenu des mélanges de nitrures. Devant cet échec, nous avons soumis à la nitruration des *oxydes hydratés coprécipités* par l'ammoniaque à partir de solutions aqueuses de nitrate de chrome (III) et de sulfate de titane (IV). Le précipité était lavé, séché à l'étuve à 100° C pendant une douzaine d'heures puis traité par un mélange d'hydrogène et d'ammoniac dans les mêmes conditions que précédemment.

Nous avons vérifié que la pyrolyse de tels coprécipités sous atmosphère réductrice conduit à la solution solide des oxydes $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3$.

2-2-2 - Examen des produits obtenus.

Nos résultats rassemblés dans le Tableau X montrent que la nitruration s'effectue entre 800 et 1 000° C. En fait, la fixation d'azote débute à des températures

TABLEAU X

Rapport atomique $\frac{\text{Cr}}{\text{Ti}}$	Essai n°	T° C	Analyse chimique				a Å	Formule
			% Cr	% Ti	% N	Total		
0,33	1	1000	20,5	56,6	21,9	99,0	4,215	$\text{Cr}_{0,25} \text{Ti}_{0,75} \text{N}_{0,99}$
	2	800	19,6	54,1	20,6	94,3	-	$\text{Cr}_{0,21} \text{Ti}_{0,62} \text{N}_{0,80} \text{O}_{0,19}$
1	3	1000	40,6	37,4	22,0	100,0	4,186	$\text{Cr}_{0,50} \text{Ti}_{0,50} \text{N}_{1,00}$
	4	800	39,3	37,1	22,8	99,2	-	$\text{Cr}_{0,50} \text{Ti}_{0,50} \text{N}_{1,05}$
3	5	1000	60,1	18,3	22,3	100,7	4,167	$\text{Cr}_{0,75} \text{Ti}_{0,25} \text{N}_{1,03}$
	6	800	59,5	18,1	22,1	99,7	-	$\text{Cr}_{0,75} \text{Ti}_{0,25} \text{N}_{1,03}$

inférieures à 800° C mais les composés obtenus dans ces conditions n'ont pu être analysés car ils sont oxydables à l'air dès la température ambiante.

A 800° C, seul le composé riche en titane (essai n° 2 du tableau X) renferme encore des proportions notables d'oxygène. Dans un travail antérieur (18) nous avons signalé la difficulté que l'on éprouve à obtenir le nitrure de titane TiN à l'état pur à partir de composés oxygénés ; il importe donc de souligner que la présence de chrome semble favoriser la nitruration du titane (essais n° 1,3 et 5) si on opère à 1 000° C.

2-2-3 - Mise en évidence de la solution solide.

Tous les composés obtenus fournissent un diagramme X comportant un seul système de raies de diffraction attribuables à une phase cubique et occupant une position intermédiaire entre celles des nitrures CrN et TiN. Dans ce cas, en effet, il existe une différence suffisante entre les paramètres de la maille cristalline des deux phases simples (CrN $a = 4,140 \text{ \AA}$ et TiN $a = 4,244 \text{ \AA}$) pour que la solution solide puisse être nettement caractérisée. Bien que nos produits fabriqués à $1\ 000^\circ \text{ C}$ se trouvent encore dans un état de finesse cristalline tel que la mesure de paramètres cristallins ne saurait être d'une très grande précision, nous observons pour les trois solutions solides examinées (figure 5) une variation régulière des dimensions de la maille en fonction du taux de substitution du titane par le chrome.

Nous avons pu vérifier par un autre moyen que nous étions bien en présence de nitrures et d'oxynitrures mixtes en étudiant comme précédemment la stabilité thermique de nos résidus provenant de la nitruration. Nos produits ont été chauffés à $1\ 000^\circ \text{ C}$ dans une atmosphère constituée d'azote et d'hydrogène en proportions égales c'est à dire dans des conditions où le nitrure CrN cubique se dissocie en nitrure Cr_2N hexagonal s'il n'a pas syncristallisé avec un nitrure plus stable. Les examens radiocristallographiques effectués après de tels traitements thermiques n'ont jamais révélé la moindre trace de la phase hexagonale Cr_2N .

2-3 - SYSTEME VANADIUM-TITANE.

2-3-1- Composés de départ.

Lorsque nous avons nitruré le complexe oxalique mixte :

$(\text{NH}_4)_2[\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ ($0 < x < 1$) préparé à partir des complexes de titane (IV) et de vanadium (IV) nous avons toujours obtenu un mélange des deux nitrures.

Nous avons alors soumis à l'action de l'ammoniac dans les conditions déjà décrites, des hydroxydes de vanadium et de titane coprécipités par l'ammoniaque à partir de

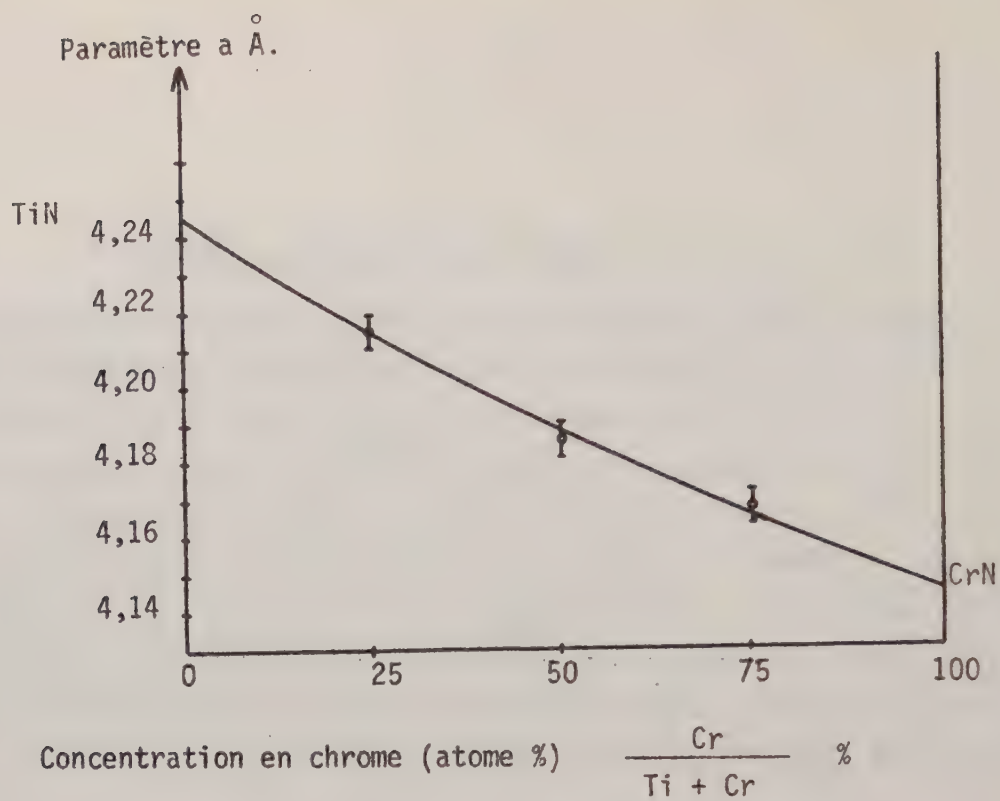


Figure 5

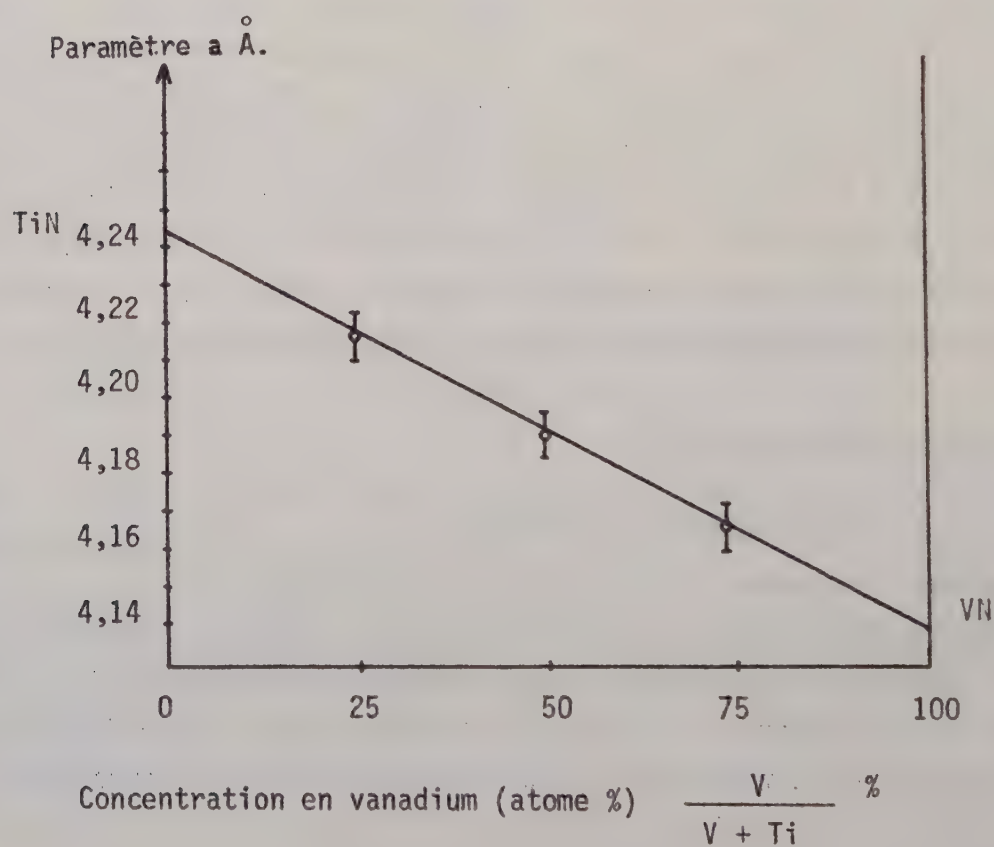


Figure 6

solutions aqueuses de sulfate de titane (IV) et de sulfate de vanadium (IV).

Nous avons pu vérifier que la pyrolyse en atmosphère réductrice de tels coprécipités d'oxydes hydratés conduit à la solution solide des oxydes V_2O_3 - Ti_2O_3 .

2-3-2 - Examen des produits obtenus.

Le Tableau XI rassemble nos résultats les plus significatifs. Il est vraisemblable

TABLEAU XI

Rapport atomique V/Ti	Essai n°	T°C	Analyse chimique				a Å	Formule
			%Ti	%V	%N	Total		
0,33	1	1000	56,3	19,9	22,6	98,8	4,216	$V_{0,23} Ti_{0,69} N_{0,95} O_{0,04}$
	2	800	53,8	19,1	18,2	91,1		$V_{0,20} Ti_{0,60} N_{0,70} O_{0,30}$
1	3	1000	38,2	39,3	23,1	100,6	4,190	$V_{0,50} Ti_{0,50} N_{1,05}$
	4	800	36,9	38,0	19,9	94,8		$V_{0,43} Ti_{0,43} N_{0,81} O_{0,19}$
2,7	5	1000	19,8	57,1	22,5	99,4	4,165	$V_{0,73} Ti_{0,27} N_{1,04}$
	6	800	19,5	56,0	19,9	95,4		$V_{0,65} Ti_{0,23} N_{0,83} O_{0,17}$

ble que la fixation d'azote commence à des températures relativement basses mais au-dessous de 800° C, les résidus provenant de la nitruration n'ont pu être analysés du fait de leur réactivité avec l'oxygène de l'air dès la température ambiante. Il importe de souligner que la teneur en oxygène fixé dans le réseau cristallin des oxynitrures mixtes augmente avec la proportion de titane (essais n° 2,4 et 6) et que dans le domaine riche en titane l'élimination de l'oxygène n'est pas complète à 1 000° C (essai n° 1).

2-3-3 - Mise en évidence de la solution solide.

Tous les composés que nous avons obtenus cristallisent dans le système cubique type NaCl mais présentent un grain relativement fin de sorte qu'il existe une certaine imprécision sur la détermination des paramètres. Néanmoins, ceux-ci varient régulièrement pour les trois compositions examinées comme entémoignent nos résultats représentés sur la figure 6.

Ici encore, nous disposons d'un second moyen pour mettre en évidence de façon certaine la formation complète de la solution solide : $V_x Ti_{1-x} N$. En effet nous avons observé que si l'on porte à 1 000° C, dans un courant d'hydrogène pur, le nitrure VN ($a = 4,139 \text{ \AA}$), il se transforme en une phase non stoechiométrique, cubique, $VN_{0,8}$ de paramètre ($a = 4,078 \text{ \AA}$) très différent ; par contre le nitrure TiN, beaucoup plus stable, demeure inchangé. Par conséquent, un mélange de nitrures soumis à un tel traitement doit conduire à un résidu biphasé selon la réaction :

$$xVN + 1 - x TiN \rightarrow xVN_{0,8} + 1 - x TiN + 0,4xN_2^{\uparrow}$$

tandis que la solution solide de nitrures, $V_x Ti_{1-x} N$ ne doit pas être affectée par ce chauffage.

Nous avons pu vérifier qu'il en était bien ainsi pour l'ensemble des produits décrits dans le Tableau XI et nous pensons de ce fait avoir affaire à de véritables oxynitrures ou nitrures mixtes de vanadium et de titane.

2-4 - SYSTEME NIOBIUM-TITANE.

Jusqu'à présent nous avons examiné la formation de solutions solides entre nitrures métalliques isomorphes. Il n'était en outre par dénué d'intérêt d'envisager la miscibilité entre phases appartenant à des systèmes cristallins différents telles que $\epsilon.NbN$ (hexagonal) et TiN (cubique).

2-4-1 - Produits de départ.

Nous avons tout d'abord soumis à l'action de l'ammoniac et de l'hydrogène des mélanges de complexes oxaliques de titane (IV) : $(\text{NH}_4)_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de niobium (V) : $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Quelles que soient alors les conditions de nitruration, le résidu obtenu a toujours été constitué par deux phases cubiques nettement différenciées sur les diagrammes DEBYE et SCHERRER. Il s'agissait d'oxynitrides de niobium et de titane.

Devant cet échec, nous nous sommes adressé aux coprécipités d'oxydes hydratés de ces deux métaux préparés de la manière suivante. Des solutions aqueuses renfermant des proportions convenablement choisies de complexes oxaliques sont traitées par du persulfate d'ammonium à l'ébullition ; l'oxydation des ions oxalate entraînant la destruction des complexes, le niobium et le titane peuvent être coprécipités totalement par addition d'ammoniaque.

Ce sont ces différents gels lavés puis séchés à 100° C environ qui ont été soumis à la nitruration dans les conditions déjà décrites.

2-4-2 - Examen des produits obtenus.

Dans le Tableau XII sont rassemblés nos résultats les plus significatifs fournis par l'analyse chimique et radiocristallographique de nos produits. Comme dans les cas précédents la fixation d'azote intervient très certainement à des températures inférieures à 800° C mais les résidus ne peuvent être analysés par suite de leur sensibilité extrême vis à vis de l'oxygène de l'air. Si l'on compare les formules des échantillons obtenus à 800° C (essais 2.4.6.) ou à 1 000° C (essais 1.3.5.) il apparaît que les proportions d'azote ne dépendent pas sensiblement des quantités respectives de titane et de niobium. Il importe également de souligner la présence d'oxygène dans la totalité des produits examinés au tableau XII.

TABLEAU XII

Rapport atomique. $\frac{\text{Nb}}{\text{Ti}}$	Essai n°	T° C	Analyse chimique				a Å	Formule
			% Nb	% Ti	% N	Total		
3,1	1	1000	70,8	11,8	16,3	98,9	4,32	Nb _{0,62} Ti _{0,20} N _{0,95} O _{0,05}
	2	800	70,4	11,7	15,2	97,3	-	Nb _{0,60} Ti _{0,19} N _{0,86} O _{0,13}
1	3	1000	53,1	27,4	17,9	98,4	4,30	Nb _{0,41} Ti _{0,41} N _{0,92} O _{0,07}
	4	800	52,8	27,3	16,9	97,0	-	Nb _{0,40} Ti _{0,40} N _{0,86} O _{0,13}
0,35	5	1000	31,9	46,0	19,4	97,3	4,27	Nb _{0,22} Ti _{0,63} N _{0,90} O _{0,10}
	6	800	32,0	46,3	18,7	97,0	-	Nb _{0,22} Ti _{0,64} N _{0,87} O _{0,12}

Comme pour les autres systèmes examinés, la proportion d'oxygène qui subsiste dans le réseau est cependant d'autant plus faible que la température d'obtention est plus élevée et que la teneur en titane est plus faible.

Soumis à une analyse radiocristallographique tous nos échantillons fournissent un spectre de diffraction X comportant un seul système de raies attribuables à une phase cubique. Malgré la largeur de ces raies de diffraction due à la finesse du grain cristallin, il apparaît une variation régulière du paramètre de la maille cubique en fonction des proportions respectives de titane et de niobium. (Figure 7).

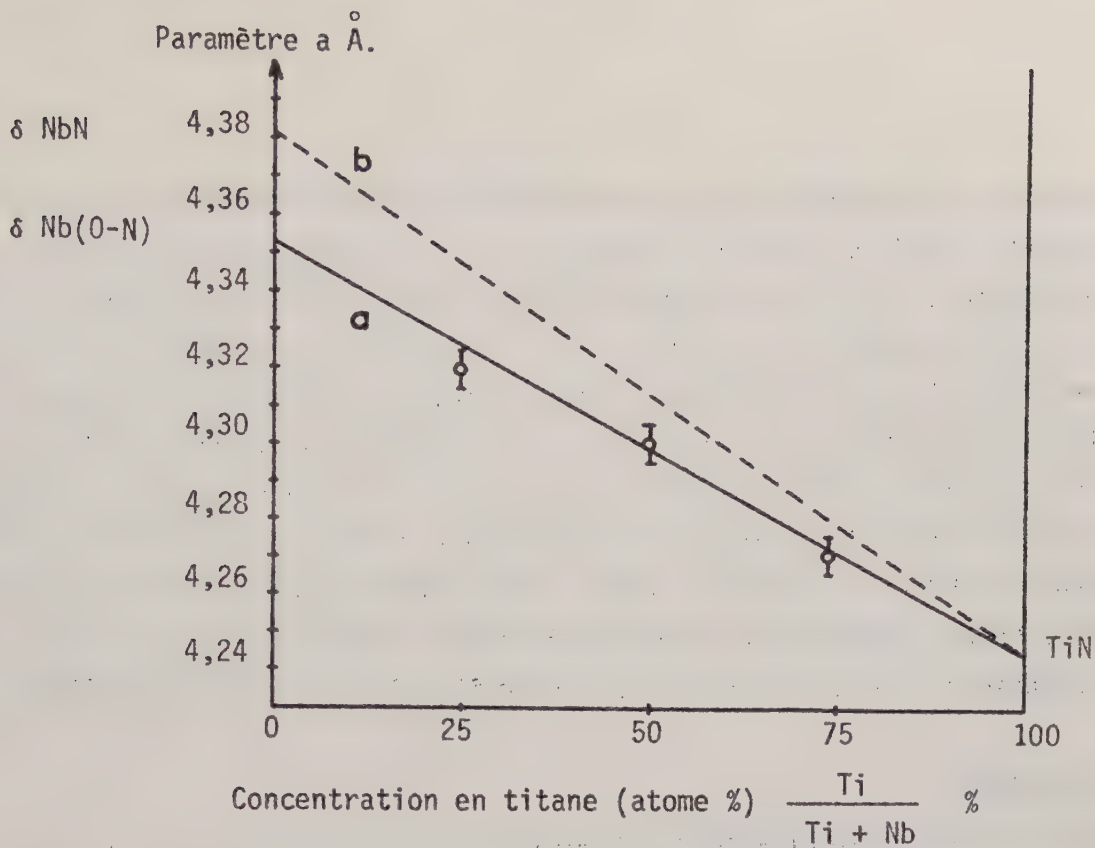


Figure 7

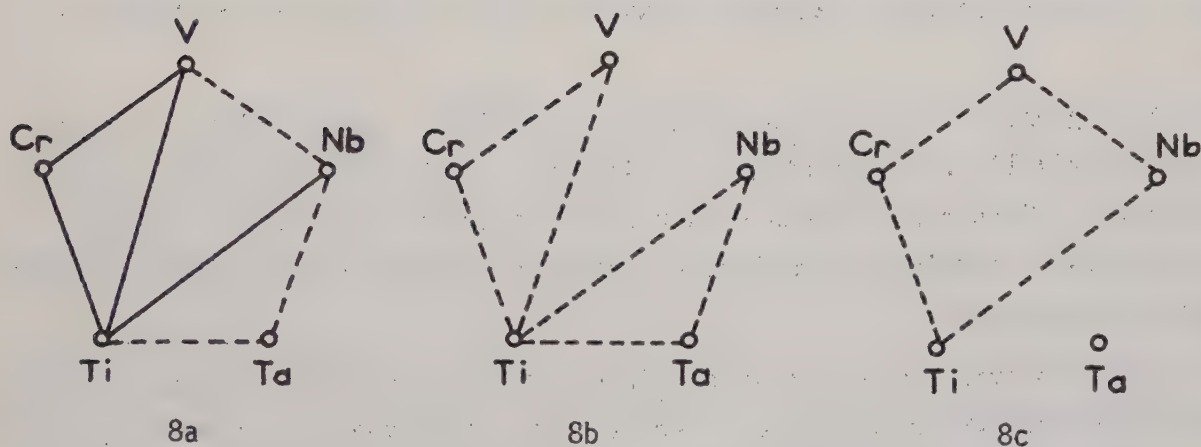


Figure 8

- Solutions solides dont l'étude est décrite dans le chapitre.
- Solutions solides dont nous avons vérifié la possibilité d'obtention selon notre méthode.

Ainsi l'action de l'ammoniac sur un coprécipité d'oxydes hydratés de niobium et de titane conduit à 1000° C à des *solutions solides d'oxynitrures* cristallisant dans le système cubique. En effet aucune phase hexagonale voisine du nitrure $\epsilon\text{-NbN}$ n'apparaît sur nos clichés de diffraction X. De plus les paramètres de nos produits correspondent bien à des valeurs intermédiaires (droite a de la figure 7) entre celles des oxynitrures de titane ($a = 4,244 \text{ \AA}$) et de niobium ($4,35 \text{ \AA}$) alors que les dimensions de maille de solutions solides de nitrures exempts d'oxygène (droite b de la figure 7) devraient se placer entre celles du nitrure TiN ($a = 4,244 \text{ \AA}$) et du nitrure $\delta\text{-NbN}$ ($a = 4,38 \text{ \AA}$). C'est vraisemblablement à de telles combinaisons que DUWEZ et ODELL aboutissaient en chauffant des "nitrures" de niobium et de titane à 2 500° C puisque, seule, la phase $\delta\text{-NbN}$ pouvait exister dans ces conditions.

2-5 - CONCLUSIONS.

En définitive l'action simultanée de l'ammoniac et de l'hydrogène sur un composé de départ convenablement choisi aboutit, aux températures inférieures à 1 000° C, à des solutions solides d'oxynitrures métalliques pouvant conduire, selon les cas, à des solutions solides de nitrures exempts d'oxygène si on poursuit le traitement à 1000° C.

Dans tous les exemples envisagés au cours de ce chapitre, le coprécipité d'oxydes hydratés s'est révélé pratiquement aussi utilisable qu'un complexe mixte comme produit de départ. Dans certains cas plus rares nous avons constaté que même des *mélanges* d'oxalates complexes permettaient également d'obtenir des solutions solides de nitrures métalliques.

Du fait que nous n'avons plus besoin d'opérer à des températures voisines de 2000° C pour faire syncristalliser des phases réfractaires, nous avons pu préparer des combinaisons nouvelles telles que les solutions solides d'oxynitrures métalliques et les solutions solides de nitrures renfermant du chrome. Nous pensons que les réseaux cristallins cubiques renfermant de l'azote et de l'oxygène doivent comporter un certain nombre de défauts dans le garnissage des éléments métalliques. Une telle hypothèse conforme aux résultats de BRAUER à propos des oxynitrures de niobium

aurait évidemment intérêt à être confirmée dans le cas de nos phases mixtes.

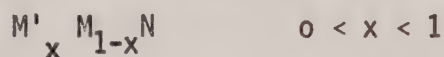
Si dans le présent chapitre, nous nous sommes limité à l'examen de quelques systèmes binaires (chrome - vanadium ; chrome - titane ; vanadium - titane et niobium-titane), d'autres expériences nous ont prouvé la généralité de la méthode proposée. Ainsi des phases mixtes cristallisant également dans le système cubique et renfermant dans leur composition non seulement deux éléments métalliques mais trois et même quatre éléments métalliques de nature différente ont pu être préparées par action de l'ammoniac sur des coprécipités d'oxydes hydratés. Nous schématisons sur la figure 8, les différentes solutions solides binaires (8a), ternaires (8b) et quaternaires (8c) d'oxynitrures et de nitrures métalliques dont nous avons pu vérifier l'obtention suivant notre méthode.

CHAPITRE III

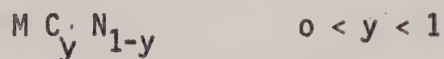
CARBONITRURES et OXYCARBONITRURES

de VANADIUM et de NIOBIUM.

Dans le ^{5e}précédent chapitre, nous avons examiné la formation de solutions solides de nitrures métalliques, qui, en première approximation, peuvent être considérées comme le résultat d'une substitution d'un élément de transition, M, par un autre élément, M', dans le réseau cristallin cubique d'un nitrure simple :



De la même manière on peut envisager de remplacer partiellement l'azote d'un nitrure simple par du carbone pour former *un carbonitrure métallique*:



Les analogies structurales existant entre les carbures et les nitrures des métaux de transition autorisent en effet la formation de telles solutions solides de substitution dont un certain nombre ont déjà été mises en évidence. Comme nous le verrons, l'élaboration de ces phases mixtes constitue une opération laborieuse du fait des difficultés que l'on éprouve à faire syncristalliser un nitrure et un carbure.

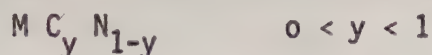
Certains nitrures métalliques subissant une dissociation déjà notable à des températures ne dépassant pas 1 000° C, il nous est apparu intéressant d'essayer d'une part de contrôler ce départ d'azote et d'autre part de remplacer en partie cet élément non métallique par du carbone, pour synthétiser un carbonitrure. Dans ce but, des nitrures et oxynitrures ont été traités par un mélange gazeux renfermant des proportions adéquates d'hydrogène, de méthane et d'azote.

Avant d'exposer nos propres résultats nous rassemblerons dans une introduction bibliographique les caractéristiques et les modes d'obtention des carbonitrures métalliques dont fait état la littérature.

1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE.

1-1 - CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DES CARBONITRURES METALLIQUES.

Pour les éléments de transition du groupe IVa de la classification périodique, il existe une série complète de carbonitrures répondant à la formule générale



puisque les carbures, MC, et les nitrures MN cristallisent dans le système cubique (type B1). Toutefois, il importe de signaler que le système ZrC-ZrN n'a pu être étudié de façon précise en raison de l'instabilité du carbure de zirconium en présence d'azote (27).

Quant aux métaux du groupe Va, ils forment deux séries de carbonitrures qui ont été étudiés récemment par BRAUER et ses collaborateurs (30) (31) (32).

- 1 - la phase δ de symétrie cubique : $M C_y N_{1-y} \quad 0 < y < 1$
- 2 - la phase β de symétrie hexagonale : $M_2 C_y N_{1-y}$

En effet, dans le cas du vanadium, les deux nitrures δ -VN et β -V₂N et les deux carbures δ -VC et β -V₂C syncristallisent en toutes proportions puisqu'ils sont isomorphes conformément à leurs caractéristiques cristallographiques rassemblées dans la figure 9. De la même manière, la miscibilité est totale entre les nitrures de niobium δ -NbN ou β -Nb₂N d'une part, et les carbures δ -NbC ou β -Nb₂C d'autre part (figure 10). Par contre, une lacune de miscibilité apparaît entre les phases β -Ta₂C et β -Ta₂N malgré l'identité de leur réseau cristallin. Enfin, le carbure δ -TaC ne peut dissoudre dans son réseau cubique que 50 moles % de nitrure ϵ -TaN de symétrie hexagonale (figure 11).

Enfin, du fait que chaque carbure ou nitrure simple de vanadium, niobium et tantale demeure homogène dans un certain domaine de composition, les différents carbonitrures correspondent également à des domaines d'homogénéité qui apparaissent dans les diagrammes ternaires métal-carbone-azote représentés sur la figure 12 d'après BRAUER et Coll. (30) (31) (32).

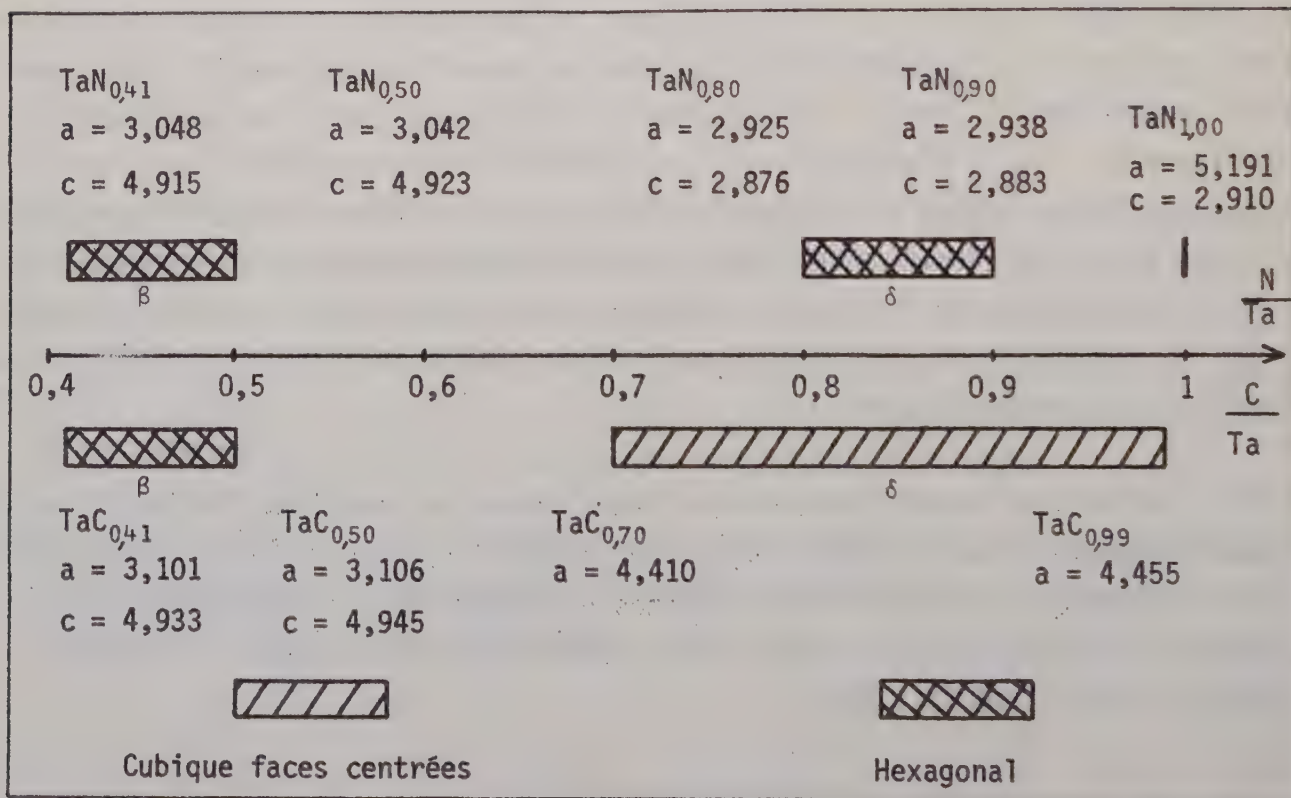
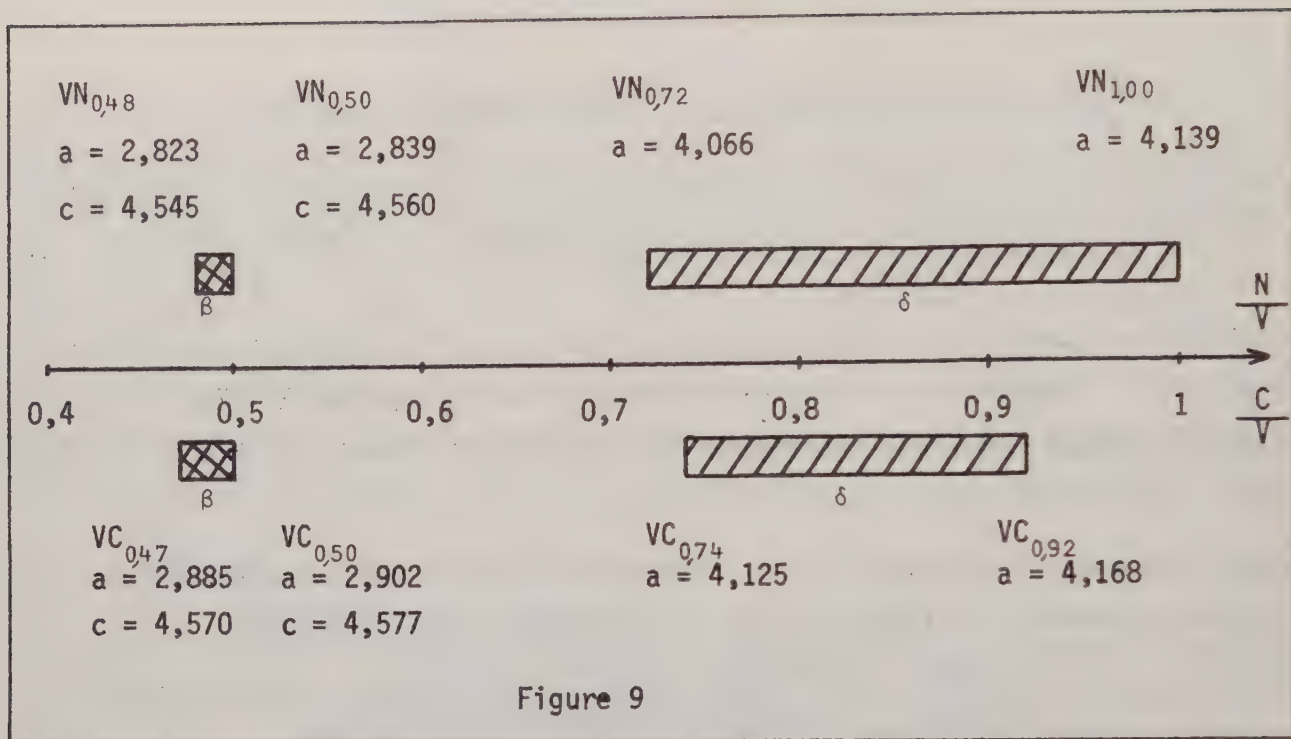


Figure 11

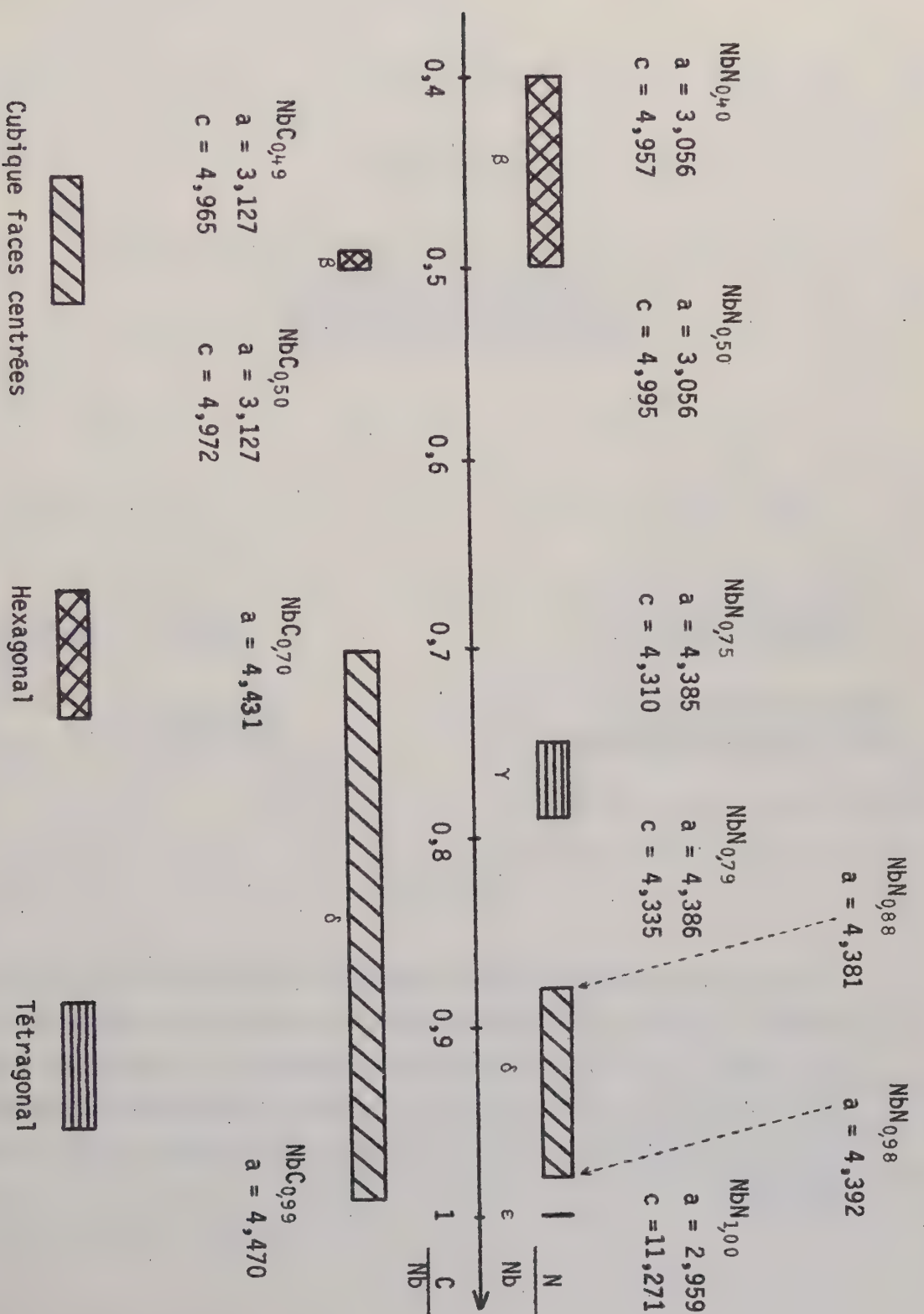


Figure 10

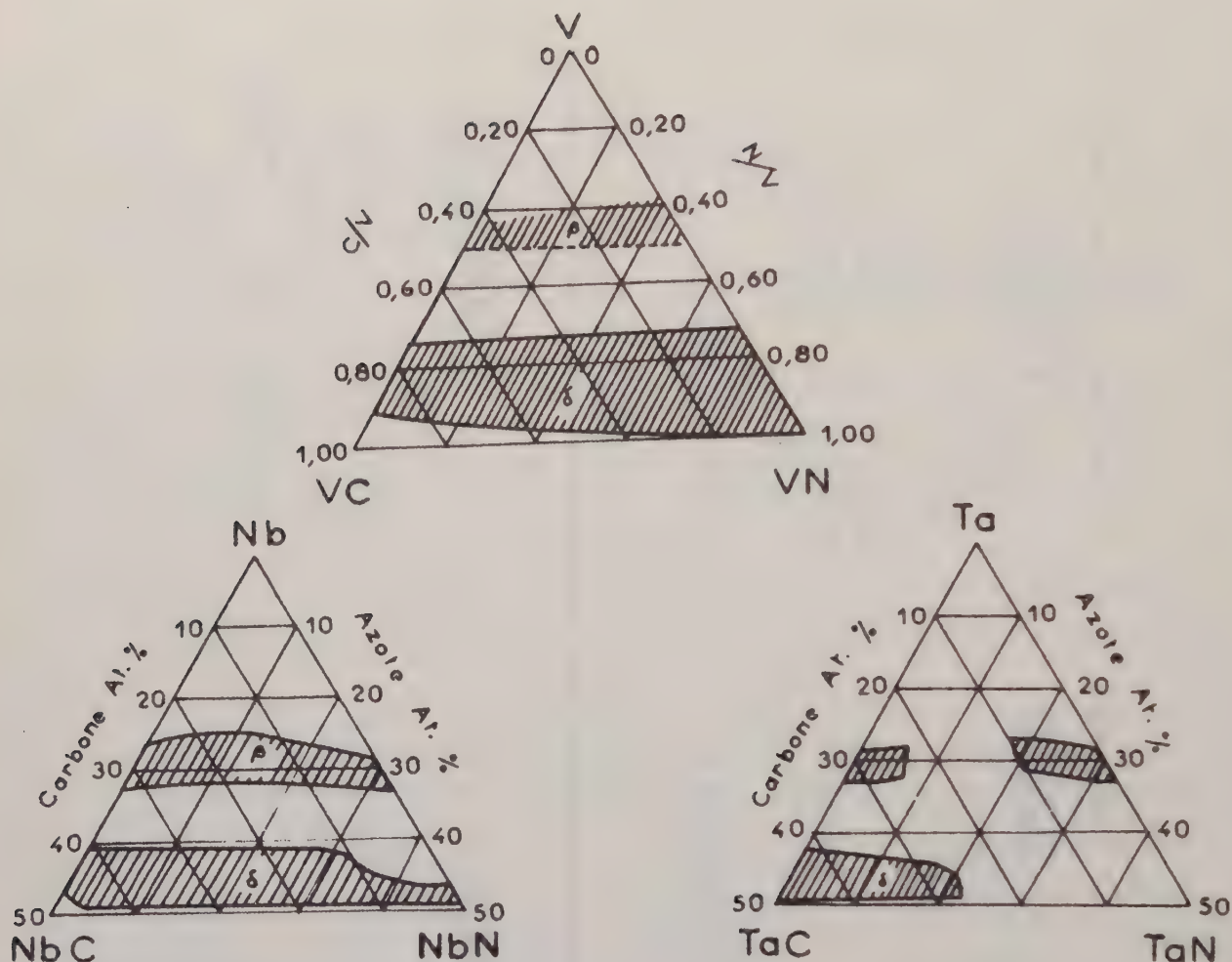


Figure 12

La gamme des carbonitrides des éléments du groupe VIa est beaucoup plus restreinte. Selon ETTMAYER (29), seul le nitrure Cr_2N pourrait "dissoudre" dans son réseau cristallin des proportions notables de carbone conduisant à des carbonitrides du type $\text{Cr}_2\text{C}_y\text{N}_{1-y}$. Quant au molybdène, ARCHAROV (35) a décrit un carbonitride riche en carbone correspondant à une formule $\text{Mo}_2\text{C}_{1-y}\text{N}_y$.

1-2 - OBTENTION DES CARBONITRURES METALLIQUES.

Comme en témoignent des revues récentes (27) (28) des procédés très divers ont été préconisés pour obtenir des carbonitrures métalliques. Toutefois, ils reviennent tous, en fin de compte, à mettre en oeuvre quatre types de réactions chimiques.

1-2-1 - Réaction directe entre carbure et nitrure métalliques.

Ce procédé consiste (8) (14) à faire réagir en atmosphère inerte et à haute température un mélange intime de deux phases réfractaires pour réaliser leur syncristallisation :



DUWEZ et ODELL (14) ont ainsi préparé certains carbonitrures dans les conditions suivantes :

Système	Durée et températures de réaction.
TiC-TiN	4 heures à 2 425° C
NbC-NbN	2 heures à 2 125° C
VC-VN	2 heures à 2 200° C

Appliquée à l'obtention de carbonitrures, il est bien évident que cette méthode exige les mêmes précautions et présente les mêmes inconvénients que ceux signalés au chapitre II à propos des nitrures mixtes.

1-2-2 - Action de l'azote sur un carbure.

Ce procédé consiste à chauffer sous atmosphère d'azote soit un carbure inférieur MC_x (avec $x < 1$) soit un mélange de carbure supérieur MC et de métal M. BRAUER et ses collaborateurs (30) (31) (32) ont pu préparer par ce procédé les carbonitrures de vanadium (30) de niobium (31) et de tantale (32). Si une telle technique paraît séduisante en ce sens que la nitruration d'un carbure inférieur s'effectue à une température relativement basse (1 250 - 1 450° C), elle implique au préalable la

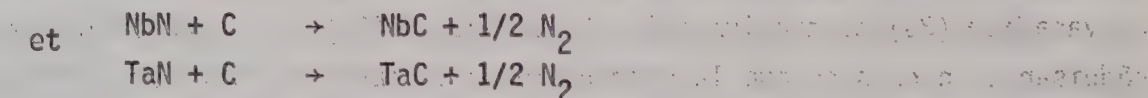
préparation de ce carbure inférieur par chauffage sous vide à des températures comprises entre 1 400 et 2 100° C d'un mélange intime en proportions convenables de carbone et de métal. Comme il s'agit de faire réagir en phase solide des produits réfractaires, on conçoit alors les difficultés inhérentes à une telle réaction. Il faut en effet que les mélanges de carbone et de métal répondent à une granulométrie déterminée et soient pastillés par compression. Après un premier chauffage la pastille de carbure doit être pulvérisée, repastillée et chauffée à nouveau ; ces opérations sont à répéter plusieurs fois pour que le résidu soit homogène. De plus les difficultés inhérentes à la préparation et à la purification des métaux de transition rendent cette méthode encore moins séduisante.

1-2-3 - Action du carbone sur un nitrure.

Ce procédé consiste à faire réagir du carbone sur un nitrure métallique à des températures comprises entre 1 000 et 2 500° C. Cette technique présente des inconvénients dus notamment au caractère équilibré de la réaction qui aboutit souvent à des produits renfermant une certaine quantité de carbone libre et de nitrure n'ayant pas réagi.

PORTNOI et LEVINSKIJ (33) ont étudié la réaction d'équilibre : $MN + C \rightarrow MC + 1/2 N_2$ où M représente un métal des groupes IVa ou Va de la classification périodique. Selon ces auteurs les mélanges de nitrures de titane, zirconium et hafnium avec le carbone sont stables jusqu'à une température d'environ 1 000° C. Lorsque la température croît, l'équilibre se déplace vers la droite avec formation d'une solution solide MN-MC de plus en plus riche en carbone. La transformation complète en carbure sous une pression d'azote égale à 1 atmosphère a lieu à une température de l'ordre de 2 500° C.

Plus récemment LEVINSKIJ (34) a repris l'étude des réactions d'équilibre :



à des températures comprises entre 1 240 et 2 370° C. Comme dans le cas des nitrures des métaux du groupe IVa l'équilibre se déplace vers la droite lorsque la température augmente ; les nitrures des éléments du groupe Va en présence de carbone étant moins stables que ceux du groupe IVa.

De telles indications bibliographiques permettent donc de conclure que certains nitrures sont suffisamment peu stables thermiquement pour qu'on puisse espérer remplacer dans leur réseau cristallin, une partie de l'azote par du carbone et former ainsi des carbonitrures.

1-2-4 - Action du mélange gazeux ammoniac-hydrocarbure sur un métal.

ARCHAROV, KONEV et GERASIMOVA (35) ont pu préparer des carbonitrures de molybdène correspondant à la structure du carbure Mo_2C en faisant agir sur le métal à des températures comprises entre 1 000 et 1 200° C. un mélange gazeux constitué par de l'ammoniac et un hydrocarbure. Cette méthode peut paraître intéressante dans le cas du molybdène où le métal de départ peut être obtenu facilement mais perd de son intérêt lorsqu'on passe aux métaux du groupe IVa plus difficiles à obtenir à l'état pur.

Il est à noter qu'aucune de ces méthodes ne permet l'obtention d'oxycarbonitrures, il est en effet impossible à haute température de faire syncrystalliser des carbures et des oxynitrures ou de faire réagir du carbone sur des oxynitrures, ces derniers n'ayant pas une stabilité thermique suffisante.

2 - PARTIE EXPERIMENTALE.

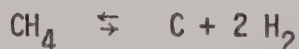
2-1 - CARACTERISTIQUES DE LA METHODE UTILISEE.

Pour obtenir un carbonitrure métallique nous nous proposons de dissocier partiellement par voie thermique un nitrure et de remplacer l'azote ainsi éliminé par du carbone fourni par un hydrocarbure gazeux présent dans l'atmosphère réactionnelle.

La stabilité thermique de la phase nitrurée joue donc un rôle primordial dans le traitement que nous devons lui faire subir. Ayant choisi d'opérer à des températures ne dépassant pas 1 000° C nous ne pouvions espérer dissocier de façon notable les nitrures des éléments du groupe IVa, comme l'expérience nous l'a prouvé. Par contre, l'azote étant fixé beaucoup moins solidement dans les nitrures ou oxynitrures de vanadium, niobium et tantale nous avons pu envisager avec plus d'optimisme sa substitution par du carbone.

Dans nos conditions de travail nous avons pu modifier la dissociation de ces phases nitrurées des métaux du groupe Va en jouant sur deux facteurs : la température et la proportion d'azote présente dans le mélange gazeux. Il est possible en effet de limiter cette dissociation soit, pour une température donnée en augmentant les quantités d'azote dans le mélange gazeux, soit pour une composition donnée de l'atmosphère en diminuant la température.

La carburation du composé nitruré est naturellement due à la présence d'un hydrocarbure dans l'atmosphère réactionnelle, Il importe cependant d'éviter le craquage de l'hydrocarbure qui conduirait alors à un dépôt de carbone souillant le produit obtenu. Dans ces conditions, le méthane dont la molécule est relativement stable est préférable aux hydrocarbures homologues. Enfin il importe de diluer fortement le méthane par de l'hydrogène afin de faire rétrograder l'équilibre de dissociation :



C'est précisément en tenant compte des caractéristiques thermodynamiques de cet équilibre qu'il est possible de prévoir les proportions respectives de méthane et d'hydrogène à ne pas dépasser pour éviter le craquage de l'hydrocarbure. A titre indicatif nous donnons dans le Tableau XIII les concentrations de méthane en fonction de la température.

TABLEAU XIII

Température ° C	800	850	900	950	1 000°
% CH ₄	4,5	2,7	1,8	1,3	1

En définitive, nous avons étudié l'action entre 800° et 1 000° C de l'azote et du méthane mélangés, en proportions convenables, avec de l'hydrogène sur des nitrures et des oxynitrures des métaux du groupe Va de la classification périodique.

2-2 - OBTENTION DES CARBONITRURES DE VANADIUM.

2-2-1 - Produits de départ.

Nous avons utilisé deux types de composés de départ :

- un oxynitrure de vanadium de formule VN_{0,96} O_{0,05} résultant du traitement par l'ammoniac à 800° C du métavanadate d'ammonium.
- le nitrure de vanadium, VN, obtenu dans les conditions analogues mais à 1 000° C

Le protocole opératoire mis en oeuvre pour préparer de telles combinaisons est décrit en détail dans un travail antérieur (19).

2-2-2 - Conditions de carbonitruration.

Dans une première série d'expériences, ces différentes combinaisons ont été soumises, à température constante, à l'action d'un mélange gazeux constitué par un courant d'hydrogène et de méthane en proportions convenables et renfermant des quan-

tités croissantes d'azote d'un essai à l'autre. La durée du traitement était fixée à une quinzaine d'heures, ce laps de temps s'étant révélé suffisant pour obtenir des résultats reproductibles.

Dans une deuxième série d'essais où nous choissions d'opérer à une température différente, nous établissions de nouveaux débits d'hydrogène et de méthane compatibles avec la nouvelle température envisagée puis nous augmentions encore d'une expérience à l'autre les proportions d'azote dans l'atmosphère réactionnelle.

En définitive, l'oxynitrure et le nitrure de vanadium ont été soumis à une série de traitements de "carbonitruration" effectués aux températures de 800° C, 850° C, 900° C et 1 000° C.

2-2-3 - Examen des produits obtenus.

L'ensemble des résidus de carbonitruration ont été examinés par analyse chimique et radiocristallographique. Nos résultats les plus significatifs sont rassemblés dans les Tableaux XIV, XV, XVI et XVII relatifs à des traitements effectués à 800° C, 850° C, 900° C et 1 000° C.

Que l'on soumette un oxynitrure ou le nitrure de vanadium au traitement de carbonitruration, on obtient toujours des produits de caractéristiques identiques.

L'analyse chimique montre que des proportions importantes de carbone se fixent dès 800° C sur les phases nitrurées examinées. Si on opère sur un oxynitrure, l'oxygène de ce dernier peut être éliminé totalement (dans les limites de précision de nos déterminations analytiques). Pour une température comprise entre 800° C et 1 000° C, le produit obtenu renferme d'autant plus de carbone que la proportion d'azote dans le mélange de carbonitruration est moins importante.

De l'analyse radiocristallographique, il ressort que la plupart des résidus examinés sont constitués par une seule phase cubique (type B1). Toutefois des chauffages

TABLEAU XIV

Température 800° C $H_2=10\text{l/h}$ $CH_4=0,4\text{ l/h}$ (4%)

Essai	N_2 l/h	% N_2	Analyse chimique					$\frac{N}{C+N}$	a Å
			% V	% N	% C	Total	Formule		
1	0	0	81,45	4,65	13,60	99,70	$VN_{0,20} C_{0,71}$	0,22	4,154
2	0,5	4,8	79,60	13,25	6,65	99,50	$VN_{0,60} C_{0,35}$	0,63	4,142
3	1	8,8	78,45	18,55	3,25	100,25	$VN_{0,86} C_{0,17}$	0,83	4,140
4	2	16,1	77,95	20,60	1,55	100,10	$VN_{0,96} C_{0,08}$	0,92	4,139
5	3,5	25,2	78,00	20,55	1,15	99,70	$VN_{0,96} C_{0,06}$	0,94	4,139

TABLEAU XV

Température 850° C $H_2=15\text{l/h}$ $CH_4=0,4\text{l/h}$ (2,6 %)

Essai	N_2 l/h	% N_2	Analyse chimique					$\frac{N}{C+N}$	a Å
			% V	% N	% C	Total	Formule		
1	0,7	4,3	80,35	8,20	11,40	99,95	$VN_{0,37} C_{0,60}$	0,38	4,152
2	1,5	8,9	79,20	13,25	7,35	99,80	$VN_{0,61} C_{0,39}$	0,61	4,143
3	3	16,6	78,70	15,90	5,40	100,00	$VN_{0,73} C_{0,29}$	0,71	4,144
4	5	24,5	78,20	18,70	3,90	100,80	$VN_{0,87} C_{0,21}$	0,80	4,142
5	15	49,3	77,70	19,30	2,90	99,90	$VN_{0,90} C_{0,16}$	0,85	4,140

TABLEAU XVI

Température 900° C $H_2 = 15$ l/h $CH_4 = 0,2$ l/h (1,33 %)									
Essai	N_2 l/h	% N_2	Analyse chimique					$\frac{N}{C+N}$	a Å
			% V	% N	% C	Total	Formule		
1	1,5	8,9	80,05	9,80	10,10	99,95	$VN_{0,44} C_{0,53}$	0,45	4,150
2	3	16,4	79,60	12,55	8,35	100,50	$VN_{0,57} C_{0,44}$	0,56	4,147
3	5	24,7	79,40	13,40	7,35	100,15	$VN_{0,61} C_{0,39}$	0,61	4,145
4	10	39,6	79,20	15,35	6,25	100,80	$VN_{0,70} C_{0,33}$	0,67	4,144
5	15	49,6	78,85	15,60	6,10	100,55	$VN_{0,72} C_{0,32}$	0,68	4,144
6	20	56,8	79,00	15,90	5,70	100,60	$VN_{0,73} C_{0,30}$	0,70	4,143

TABLEAU XVII

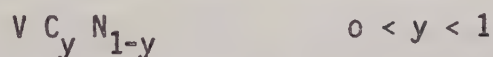
Température 1 000° C $H_2 = 20$ l/h $CH_4 = 0,2$ l/h (1 %)									
Essai	N_2 l/h	% N_2	Analyse chimique					$\frac{N}{C+N}$	a Å
			% V	% N	% C	Total	Formule		
1	1,5	6,9	81,15	2,35	16,70	100,20	$VN_{0,10} C_{0,87}$	0,10	4,162
2	2	9	80,25	3,40	16,30	99,95	$VN_{0,15} C_{0,86}$	0,15	4,162
3	4	16,5	80,90	5,50	14,45	100,85	$VN_{0,24} C_{0,76}$	0,24	4,157
4	7	24,8	80,15	6,05	13,90	100,10	$VN_{0,27} C_{0,73}$	0,27	4,154
5	10	33,1	80,00	7,50	12,75	100,25	$VN_{0,34} C_{0,67}$	0,33	4,151
6	15	42,6	79,60	8,95	12,30	100,85	$VN_{0,41} C_{0,65}$	0,38	4,150
7	20	49,7	79,20	9,10	11,90	100,20	$VN_{0,42} C_{0,63}$	0,40	4,150

effectués à 850° C, 900° C et 1 000° C avec des proportions d'azote inférieures à 4 % environ dans le mélange gazeux aboutissent à des produits polyphasés. Sur les diagrammes de diffraction X, il apparaît en effet à côté des raies intenses attribuables à la phase cubique "VC" un certain nombre de raies faibles qui ne peuvent être indexées avec précision ; nous pensons avoir affaire à un nitrure "inférieur" de vanadium, " V_2N ", répondant à une symétrie hexagonale.

Les phases cubiques obtenues dès 800° C sont très bien cristallisées comme en témoigne la finesse de leurs raies de diffraction X. Le paramètre cristallin déterminé avec une bonne précision décroît régulièrement au fur et à mesure que la proportion d'azote augmente dans le produit.

2-2-4 - Discussion des résultats.

En définitive, l'action d'un mélange gazeux de méthane, d'hydrogène et d'azote sur un oxynitrure ou un nitrure de vanadium conduit entre 800° C et 1 000° C à toute une gamme de *carbonitrures métalliques* qui, en première approximation, peuvent être représentés par la formule générale suivante



En réalité, du fait que de telles phases résultent de la syncrystallisation d'un nitrure δ -VN, et d'un carbure non stoechiométrique, δ -VC ($VC_{0,93}$), on aboutit à des réseaux cristallins comportant un certain nombre de vacances en éléments non métalliques ; la proportion de défauts augmente avec la quantité de carbone présente dans l'édifice cristallin. C'est la raison pour laquelle BRAUER et ses collaborateurs (30) représentent la composition d'un carbonitrure métallique, par le rap-

N

port atomique : $\frac{N}{C + N}$ où le dénominateur ne peut atteindre la valeur 1 que pour

le nitrure VN, combinaison rigoureusement stoechiométrique.

En adoptant ce mode de représentation nous avons comparé sur la figure 13 la variation du paramètre cristallin des carbonitrures, $\delta V(C-N)$, décrits par BRAUER et

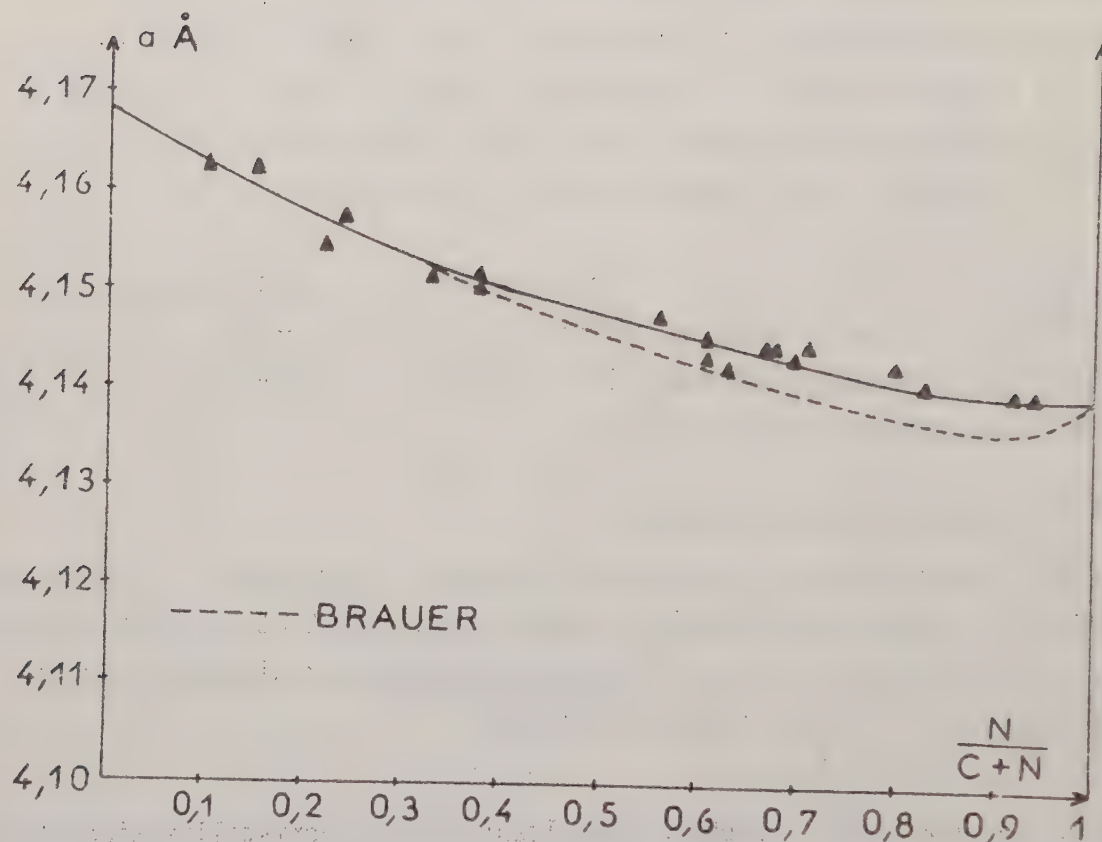


Figure 13

SCHNELL avec celle des produits que nous obtenions. Il apparait alors que, seules, nos phases réfractaires riches en carbone ($N/C+N \leq 0,4$) possèdent des caractéristiques très voisines de celles préparées par ces auteurs, tandis que les autres produits s'en différencient : il y a

- d'une part accroissement sensible du paramètre cristallin
- d'autre part nos carbonitrides renferment une proportion plus importante d'éléments non métalliques dans leur réseau cristallin.

Sans prétendre tirer des conclusions définitives de ces résultats expérimentaux nous pensons avoir obtenu des carbonitrures de vanadium dont l'assemblage atomique serait moins défectueux que celui des phases décrites par BRAUER du fait que nous opérons à des températures ne dépassant pas $1\ 000^{\circ}\text{C}$. Il importerait évidemment d'étayer cette hypothèse par des déterminations analytiques de carbone et d'azote plus précises que les nôtres.

2-2-5 - Conclusions - Manière d'obtenir un carbonitrure.

De l'ensemble de nos expériences de carbonitruration il ressort que deux facteurs influencent la formation et la composition d'un carbonitrure de vanadium

- la pression partielle d'azote dans le mélange méthane-hydrogène-azote si on opère à une température bien déterminée
- la température de traitement par un mélange gazeux de composition donnée d'un oxynitrure ou du nitrure VN.

A partir des résultats rassemblés dans les Tableaux XIV, XV, XVI et XVII nous avons représenté des *isothermes de carbonitruration* sur la figure 14 où la composition du carbonitrure obtenu (N/C+N) varie en fonction de la proportion d'azote dans le mélange gazeux ($\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-H}_2$) pour les différentes températures de traitement ($800 - 850 - 900$ et $1\ 000^{\circ}\text{C}$). Toutes ces courbes présentent une allure générale analogue : dans un premier domaine la quantité d'azote retenue dans le carbonitrure augmente rapidement avec la pression partielle d'azote dans le mélange gazeux de carbonitruration puis la composition du carbonitrure obtenu atteint une valeur limite qui n'est plus influencée notablement par des variations de pression partielle d'azote.

Dans le Tableau XVIII nous avons groupé les différentes compositions des carbonitrures obtenus en fonction de la température pour une composition donnée du mélange méthane-hydrogène-azote. Nous avons pu ainsi tracer sur la figure 15 des *isobares de carbonitruration* relatives à différentes pressions partielles d'azote (9% - 16% - 25% - 50%). Il apparaît alors que la quantité de carbone fixée dans un carbonitrure croît d'une manière sensiblement linéaire avec la température de traitement de l'oxynitrure ou du nitrure de vanadium.

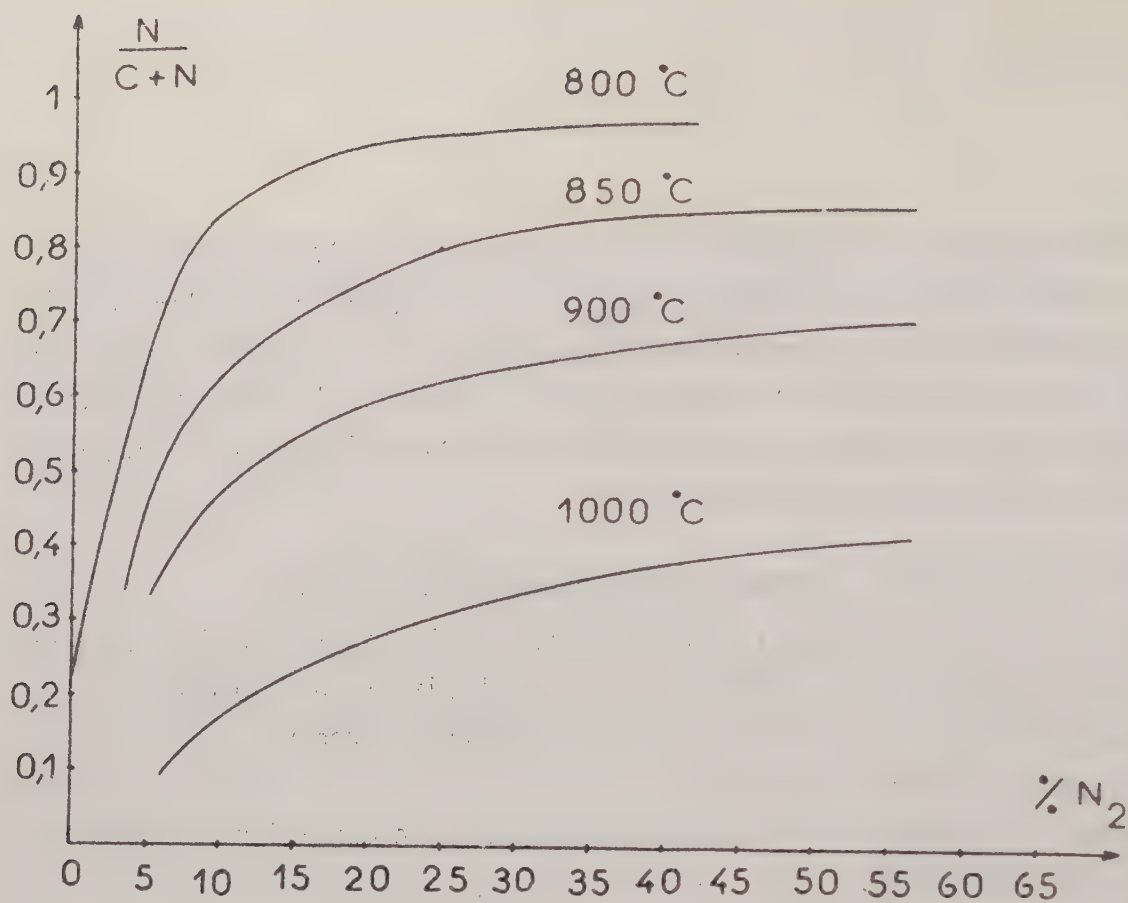


Figure 14

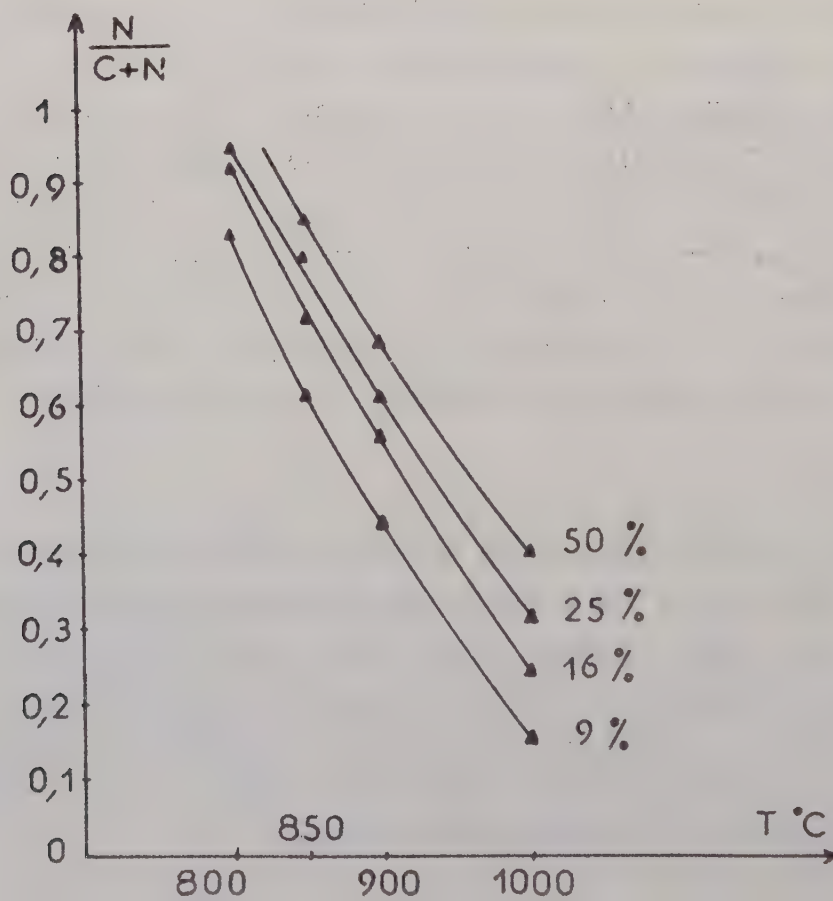


TABLEAU XVIII

$\%N_2$	T° C	% V	% N	% C	Formule	$\frac{N}{C+N}$
50 %	1 000	79,20	9,10	11,90	VN _{0,40} C _{0,63}	0,40
	900	78,85	15,60	6,10	VN _{0,72} C _{0,32}	0,68
	850	77,70	19,30	2,90	VN _{0,90} C _{0,16}	0,85
25 %	1 000	80,15	6,05	13,90	VN _{0,27} C _{0,73}	0,27
	900	79,40	13,40	7,35	VN _{0,61} C _{0,39}	0,61
	850	78,20	18,70	3,90	VN _{0,83} C _{0,21}	0,80
	800	78,00	20,55	1,15	VN _{0,96} C _{0,06}	0,94
16 %	1 000	80,90	5,50	14,45	VN _{0,24} C _{0,76}	0,24
	900	79,60	12,55	8,35	VN _{0,57} C _{0,44}	0,56
	850	78,70	15,90	5,40	VN _{0,73} C _{0,29}	0,71
	800	77,95	20,60	1,55	VN _{0,96} C _{0,08}	0,92
9 %	1 000	80,25	3,40	16,30	VN _{0,15} C _{0,86}	0,15
	900	80,05	9,80	10,10	VN _{0,44} C _{0,53}	0,45
	850	79,20	13,25	7,35	VN _{0,61} C _{0,39}	0,61
	800	78,45	18,55	3,25	VN _{0,86} C _{0,17}	0,83

En définitive, les isothermes (figure 14) et les isobares (figure 15) permettent de fixer les conditions de carbonitruration permettant d'obtenir un carbonitrure de composition donnée. Toutefois, il importe de choisir convenablement de telles conditions lorsqu'il existe plusieurs possibilités de traitement. Ainsi, d'après l'allure des isothermes de la figure 14 il serait possible d'obtenir à 800° C toute une série de produit dont la composition correspondrait à :

$$0,2 < \frac{N}{C+N} < 0,95$$

Cependant, pour préparer des carbonitrures renfermant des proportions équivalentes de carbone et d'azote il sera évidemment plus avantageux d'opérer à 900° C ; dans ces conditions, en effet, la composition de la phase réfractaire est moins sensible aux variations de pressions partielles d'azote dans le mélange gazeux de carbonituration. C'est également pour les mêmes raisons qu'il sera plus judicieux de travailler à 1 000° C si on désire fabriquer des carbonitrures riches en carbone

$$(0,10 < \frac{N}{C+N} < 0,40).$$

Quel que soit le protocole opératoire envisagé, il importe de souligner que les caractéristiques des produits obtenus dépendent, en fin de compte, de la précision avec laquelle on peut maintenir une température et reproduire une atmosphère dans l'enceinte réactionnelle. Il n'en reste pas moins que le traitement d'un oxynitrure ou du nitrure de vanadium entre 800° C et 1 000° C par un mélange d'hydrogène, de méthane et d'azote ne permet pas de préparer des carbonitrures très riches en car-

bone ($\frac{N}{C+N} \leq 0,1$) ou en azote ($\frac{N}{C+N} \geq 0,95$). Comme nous l'avons déjà signalé, si la proportion d'azote dans l'atmosphère réactionnelle devient inférieure à 5 %, on aboutit à 1 000° C à un résidu polyphasé. Par ailleurs il faudrait opérer avec des quantités infimes de méthane à 800° C ou traiter un nitrure de vanadium par le méthane à des températures plus basses pour obtenir carbonitrures très pauvres en carbone.

En définitive, la méthode de carbonituration que nous venons d'exposer s'applique avec succès à l'élaboration de carbonitrures dont la composition correspond à

$$0,15 < \frac{N}{C+N} < 0,95$$

Notons enfin que nos techniques opératoires demeurent très simples et permettent d'aboutir à des produits de caractéristiques sensiblement identiques à ceux déjà décrits par BRAUER et ses collaborateurs.

2-3 - OBTENTION DES CARBONITRURES ET OXYCARBONITRURES DE NIOBIUM.

2-3-1 - Produits de départ.

Nous avons employé d'une part un oxynitride de niobium cristallisant dans un système cubique et d'autre part le nitrure de niobium, ϵ -NbN, dont le réseau appartient à une symétrie hexagonale.

L'oxynitride de niobium, $\text{Nb}_{0,73} \text{N}_{0,76} \text{O}_{0,23}$ renfermant moins de 4,5 % d'oxygène dans son édifice cristallin ($a = 4,32 \text{ \AA}$) est obtenu en soumettant l'oxyde hydraté de niobium (V) à l'action d'un courant gazeux d'ammoniac et d'hydrogène à 800°C pendant une vingtaine d'heures (18).

Quant au nitrure de niobium, ϵ -NbN, nous l'avons préparé à partir d'un sulfure de niobium, $\text{NbS}_{1,45}$, résultant d'une sulfuration par l'hydrogène sulfuré à $1\,000^\circ \text{C}$ de l'oxyde hydraté selon un procédé mis au point par VALLET (25). Porté à $1\,000^\circ \text{C}$ dans une atmosphère d'ammoniac et d'hydrogène, ce sulfure métallique est transformé totalement en nitrure, ϵ -NbN, comme en témoignent les résultats de l'analyse chimique et radiocristallographique du résidu ainsi obtenu (Tableau XIX)

2-3-2 - Conditions de carbonitruration.

L'oxynitride et le nitrure de niobium ont été traités par des mélanges renfermant des proportions variables, d'un essai à l'autre, d'azote et des quantités respectives d'hydrogène et de méthane convenablement choisies en fonction de la température. Le protocole opératoire demeurerait identique à celui déjà envisagé dans le traitement du nitrure de vanadium.

2-3-3 - Examen des produits obtenus.

Les caractéristiques des produits obtenus dépendent essentiellement de la nature du composé de départ soumis à la carbonitruration.

L'oxynitride de niobium traité par des mélanges de méthane, d'hydrogène et d'azote à 800°C , 900°C et $1\,000^\circ \text{C}$ conduit à des résidus qui ont été examinés par analyse

TABLEAU XIX

Identification du nitrure ϵ -NbN				
Analyse radiocristallographique				
distances interréticulaires observées				
nos résultats		résultats de BRAUER et JANDER (38)		
d Å	I	d Å	I	h k l
2,8	M	2,8	30	0 0 4
2,55	f	2,55	5	1 0 0
2,48	F	2,45	80	1 0 1
		2,31	2	
2,10	F	2,09	60	1 0 3
1,88	tF	1,87	90	1 0 4
1,68	M	1,68	20	1 0 5
1,47	tF	1,47	90	1 1 0
1,40	f	1,40	10	0 0 8
		1,36	10	1 0 7
1,30	tF	1,30	100	1 1 4
1,267	M	1,265	20	2 0 0 - 2 0 1
		1,25	1	
1,23	tf	1,23	5	1 0 8
1,208	f	1,21	10	2 0 3
1,162	M	1,16	20	2 0 4
Analyse chimique				
% Nb	% N	Total	Formule	
85,75	13,60	99,35	NbN _{1,05}	

F = forte

tF = très forte

M = moyenne

f = faible

tf = très faible.

chimique et radiocristallographique. Les résultats les plus significatifs sont rassemblés dans les Tableaux XX, XXI et XXII. Il importe de souligner que les produits

TABLEAU XX

Carbonitruration de l'oxynitrure de niobium à 800° C										
$H_2 = 10\text{l/h}$ $CH_4 = 0,4\text{ l/h (4 \%)}$										
N_2 l/h	%N ₂	Analyse chimique						N $\frac{N}{C+N}$	a Å	
		% Nb	% N	% C	Total	% O	Formule			
0	0	86,35	9,45	3,05	98,85	1,15	NbN _{0,72} C _{0,27} O _{0,08}	0,73	4,40	
1	9,6	84,50	11,80	1,10	97,40	2,60	NbN _{0,92} C _{0,10} O _{0,18}	0,90	4,37	

TABLEAU XXI

Carbonitruration de l'oxynitrure de niobium à 900° C										
$H_2 = 15\text{ l/h}$ $CH_4 = 0,2\text{ l/h (1,33 \%)}$										
Essai	N_2 l/h	%N ₂	Analyse chimique						N $\frac{N}{C+N}$	a Å
			% Nb	% N	% C	Total	% O	Formule		
1	0	0	87,15	2,05	10,15	99,35		NbN _{0,15} C _{0,90}	0,14	4,45
2	1,5	9	86,90	4,90	7,00	98,80	1,20	NbN _{0,37} C _{0,62} O _{0,08}	0,37	4,44
3	3	16,4	86,40	6,25	5,90	98,55	1,45	NbN _{0,48} C _{0,53} O _{0,10}	0,47	4,43
4	4	20,8	86,05	6,95	5,35	98,35	1,65	NbN _{0,53} C _{0,48} O _{0,11}	0,53	4,42
5	10	39,7	86,10	7,40	4,90	98,40	1,60	NbN _{0,57} C _{0,44} O _{0,10}	0,56	4,42

obtenus à 800° C et 900° C renferment des proportions notables d'oxygène (1 à 2 %) quelle que soit la composition du mélange gazeux. Pour obtenir des produits constitués uniquement de niobium, de carbone et d'azote il faut porter l'oxynitrure de niobium soit à 900° C en présence de méthane et d'hydrogène seulement (essai n° 1 du Tableau XXI) soit à 1 000° C dans la même atmosphère pouvant contenir alors de l'azote (Tableau XXII). Comme nous l'avons déjà remarqué à propos de la carbonitruration des phases nitrurées du vanadium, la proportion de carbone fixée dans nos

TABLEAU XXII

Carbonitruration de l'oxynitrure de niobium à 1 000° C									
$H_2 = 20 \text{ l/h}$ $CH_4 = 0,2 \text{ l/h (1 \%)}$									
Essai	N_2 l/h	% N_2	Analyse chimique					$\frac{N}{C+N}$	a Å
			% Nb	% N	% C	Total	Formule		
1	0	0	87,60	0,90	10,75	99,25	NbN _{0,06} C _{0,95}	0,06	4,47
2	1	4,7	87,65	1,10	10,70	99,45	NbN _{0,08} C _{0,94}	0,08	4,47
3	2	9	88,10	1,35	10,60	100,05	NbN _{0,10} C _{0,93}	0,10	4,46
4	4	16,5	87,50	2,10	10,20	99,80	NbN _{0,16} C _{0,90}	0,15	4,46
5	10	33,1	87,20	2,90	9,80	99,90	NbN _{0,22} C _{0,87}	0,20	4,46
6	20	49,7	87,45	3,20	9,10	99,75	NbN _{0,24} C _{0,80}	0,23	4,46

produits à base de niobium augmente, pour une température donnée, si la pression partielle d'azote diminue dans l'atmosphère réactionnelle :

$$1\ 000^\circ \text{ C} : \quad 0,06 < \frac{N}{C+N} < 0,23$$

$$900^\circ \text{ C} : \quad 0,14 < \frac{N}{C+N} < 0,56$$

$$800^\circ \text{ C} : \quad 0,73 < \frac{N}{C+N} < 0,90$$

La totalité des produits obtenus fournissent des diagrammes de diffraction X comportant un seul système de raies attribuables à un système cubique (type B1). Malgré la largeur de ces raies de diffraction, due aux faibles dimensions des cristallites, nous avons pu constater un accroissement notable du paramètre cristallin par rapport à celui de l'oxynitrure de départ.

Quant au nitrure de niobium, ϵ -NbN, traité dans les mêmes conditions il fixe des quantités infimes de carbone à 800° C. Par contre à 900° C nous aboutissons à des produits renfermant des proportions très importantes de carbone :

$$0,13 < \frac{N}{C+N} < 0,28$$

comme en témoignent nos résultats rassemblés dans le Tableau XXIII.

TABLEAU XXIII

Carbonitruration du nitrure de niobium NbN à 900° C									
$H_2 = 15 \text{ l/h}$ $CH_4 = 0,2 \text{ l/h (1,33 \%)}$									
Essai	N_2 l/h	% N_2	Analyse chimique					$\frac{N}{C + N}$	a Å
			% Nb	% N	% C	Total	Formule		
1	0	0	88,35	1,90	10,65	100,90	NbN _{0,14} C _{0,93}	0,13	4,46
2	1,5	9	87,90	2,50	9,50	99,90	NbN _{0,19} C _{0,83}	0,18	4,46
3	5	24,7	87,15	3,35	9,15	99,65	NbN _{0,25} C _{0,81}	0,23	4,45
4	10	39,7	87,40	3,60	8,60	99,60	NbN _{0,27} C _{0,76}	0,26	4,45
5	15	49,6	87,05	4,00	8,75	99,80	NbN _{0,30} C _{0,78}	0,28	4,45

La carbonitruration du nitrure effectuée à 1 000° C conduit à des résidus dont la composition est très voisine de celle des préparations effectuées à partir de l'oxynitrure.

Seuls les produits obtenus à 900° C et 1 000° C sont constitués par une seule phase cristallisant dans le système cubique (type B1). L'examen radiocristallographique des composés obtenus à 800° C révèle la présence d'une phase cubique en faible quantité à côté d'une phase hexagonale ; il s'agit en effet de proportions importantes de nitrure ϵ -NbN, qui n'ont pas réagi, en présence de traces de carbonitrure de niobium.

En définitive, nous avons préparé :

- d'une part des carbonitrures de niobium renfermant des proportions importantes de

carbone ($0,05 < \frac{N}{C + N} < 0,30$) en soumettant à l'action de l'hydrogène, du méthane

et de l'azote soit le nitrure ϵ -NbN à 900° C et 1 000° C soit l'oxynitrure,

Nb_{0,73} N_{0,76} O_{0,23} à 1 000° C.

- d'autre part des oxycarbonitrures de niobium dont la composition varie sur une plus grande gamme ($0,3 < \frac{N}{C+N} < 0,9$) en traitant de manière analogue l'oxynitru-
rure à 800° C et 900° C.

2-3-4 - Discussion des résultats.

Au premier abord il peut paraître surprenant que nous n'ayons pu obtenir toute la série de carbonitrures de niobium, $\delta\text{-Nb(C - N)}$ décrits par BRAUER (31). C'est précisément dans le protocole opératoire mis en oeuvre pour élaborer de telles phases qu'il faut chercher la raison de cette anomalie. En chauffant des mélanges intimes de carbure et de nitrure de niobium à des températures supérieures à 1 300° C sous des pressions réduites d'azote, BRAUER réalisait ainsi des conditions où, seul, le nitrure $\delta\text{-NbN}$ était stable. La formation du carbonitrure résultait donc de la syncristallisation de deux phases, $\delta\text{-NbN}$ et $\delta\text{-NbC}$, miscibles en toutes proportions puisqu'elles cristallisent toutes les deux dans le système cubique. Par contre, lorsque nous portons le nitrure $\epsilon\text{-NbN}$ à des températures ne dépassant pas 1 000° C dans une atmosphère renfermant du méthane et de l'azote, il s'agit alors de mettre à profit la miscibilité entre une phase hexagonale, $\epsilon\text{-NbN}$, et une phase cubique $\delta\text{-NbC}$ pour obtenir un carbonitrure de niobium. On conçoit dès lors que le réseau cristallin du carbure ne puisse solubiliser que des quantités limitées de nitrure ; c'est effectivement ce que nous constatons puisque nous ne pouvons obtenir des carbonitrures de niobium riches en azote ($\frac{N}{C+N} \geq 0,3$).

Le problème se présente sous un angle différent lorsque nous préparons des oxycarbonitrures de niobium puisque nous utilisons le fait que le carbure $\delta\text{-NbC}$ ($a=4,469\text{\AA}$) et l'oxynitru-
rure, $\delta\text{-Nb(O - N)}$ ($a = 4,32\text{\AA}$) cristallisent tous deux dans le système cubique et peuvent de ce fait être miscibles en toutes proportions. C'est précisément parce que nous pouvons travailler à des températures ne dépassant pas 900° C que nous avons pu mettre en évidence ces nouvelles phases mixtes renfermant dans leur réseau cristallin des proportions variables de carbone et d'azote et de faibles quantités d'oxygène (1 à 2 %).

L'existence de ces oxycarbonitrures de niobium reste à confirmer par d'autres examens et en premier lieu par une détermination *directe* de leur teneur en oxygène. Cependant, la variation de leur paramètre cristallin en fonction de leur composition exprimée par le rapport atomique $\frac{N}{C + N}$ apparaît déjà comme une preuve de leur formation. Sur la figure 16, nous comparons précisément les dimensions des mailles cristallines de nos phases avec celles décrites par BRAUER. Manifestement les carbonitrures que nous obtenons possèdent des caractéristiques cristallographiques sensiblement analogues, tandis que les oxycarbonitrures correspondent invariablement à des paramètres cristallins inférieurs variant régulièrement entre celui du carbure, $\delta\text{-NbC}$, et de l'oxycarbonitrure, $\delta\text{-Nb (O - N)}$.

2-3-5 - Conclusions.

En définitive, dans les carbonitrures ou les oxycarbonitrures de niobium que nous avons synthétisés, les proportions respectives de carbone et d'azote demeurent dépendantes de facteurs analogues à ceux déjà envisagés à propos du vanadium.

Pour une température donnée comprise entre 800°C et $1\,000^{\circ}\text{C}$ une augmentation de la pression partielle d'azote dans le mélange gazeux provoque un accroissement plus ou moins important de la teneur en azote du produit final, comme en témoigne l'allure des isothermes de carbonitruration représentées sur la figure 17. Toutefois à l'inverse de ce que nous avons remarqué à propos du vanadium, la température ne peut jouer un rôle prépondérant sur la composition des produits obtenus que dans un domaine très restreint. En effet c'est en opérant à une température inférieure ou égale à 900°C que l'on peut espérer préparer un oxycarbonitrure de niobium à partir d'un oxynitrure. Pour obtenir des carbonitrures il est nécessaire de traiter soit un nitrure entre 900°C et $1\,000^{\circ}\text{C}$ soit un oxynitrure à $1\,000^{\circ}\text{C}$ seulement.

On conçoit dès lors que la détermination exacte des conditions dans lesquelles il faut se placer pour obtenir une phase de caractéristiques données, nécessite le tracé d'un grand nombre d'isothermes de carbonitruration et la possibilité de reproduire avec une bonne précision les conditions expérimentales : température - composition de l'atmosphère. Nous avons parfaitement conscience du fait que nos propres résul-

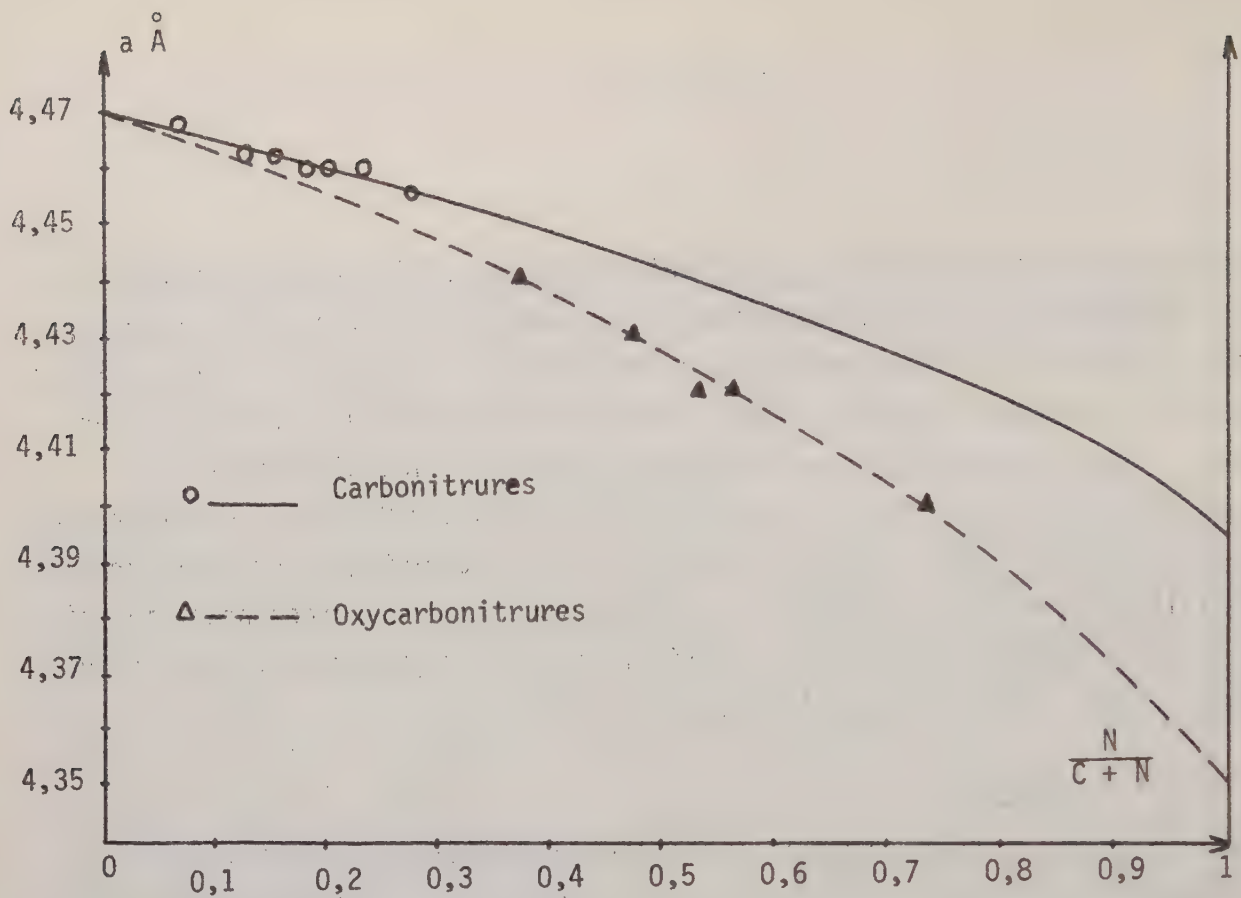
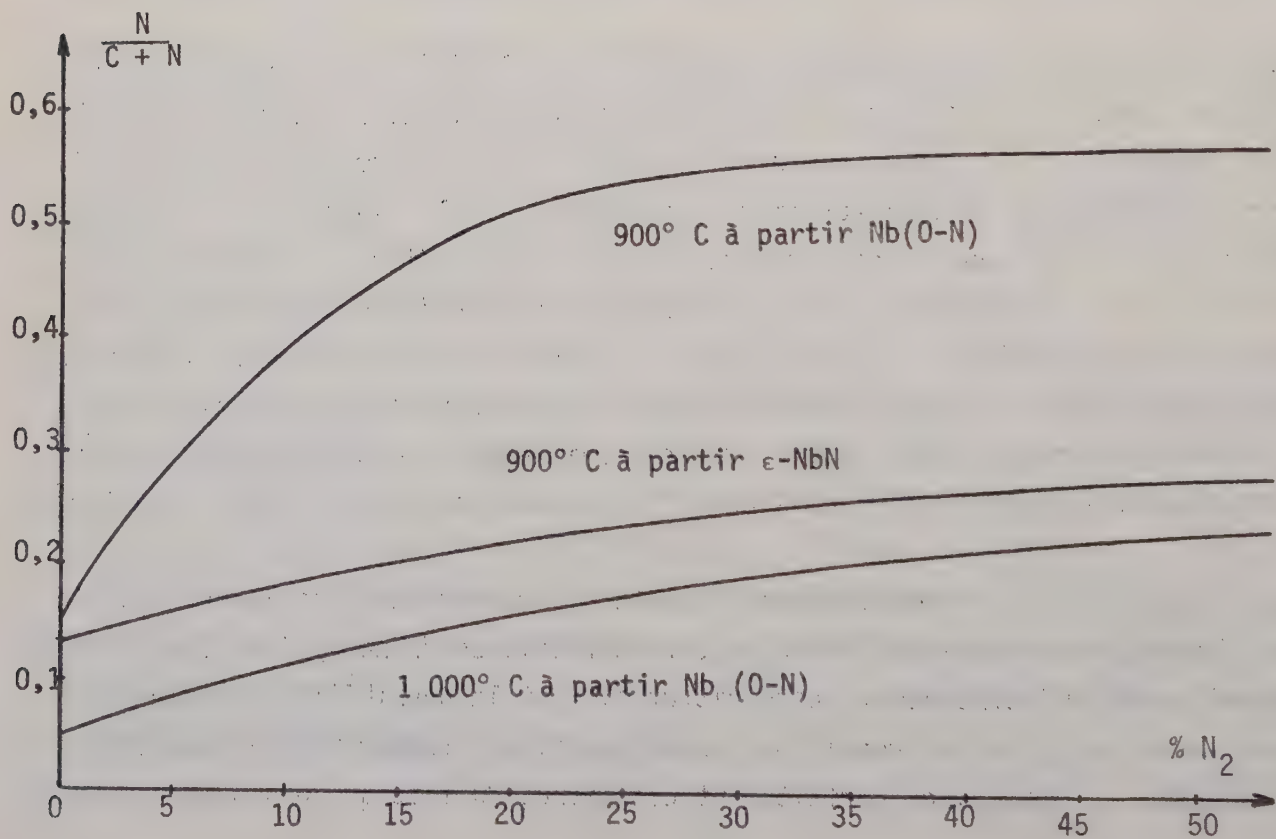


Figure 16



tats demanderaient à être complétés par le tracé d'autres isothermes de carbonituration pour aboutir à une meilleure définition du protocole opératoire à mettre en oeuvre. Nos résultats illustrent cependant de façon nette la différence de comportement entre le vanadium et le niobium au point de vue de leurs carbonitrures.

3 - ESSAI DE GENERALISATION DE LA METHODE

L'ensemble des résultats exposés dans ce chapitre montre tout le profit que l'on peut tirer de l'instabilité thermique particulière des nitrures et oxynitrures des éléments du groupe Va pour fabriquer des carbonitrures et même des oxycarbonitrures métalliques.

Nous avons surtout porté notre attention sur les composés du vanadium et du niobium. Toutefois il importe de signaler que l'action d'un mélange d'hydrogène, de méthane et d'azote sur un oxynitride de tantale conduit à la température de $1\ 000^{\circ}\text{C}$ à des carbonitrures constitués par des phases cubiques. Nous avons utilisé un oxynitride cristallisant dans le système monoclinique et décrit par BRAUER et WEIDLEIN (26). De nos expériences très fragmentaires, il ressort que le carbure $\delta\text{-TaC}$ ne peut dissoudre que des quantités limitées de nitrure $\epsilon\text{-TaN}$.

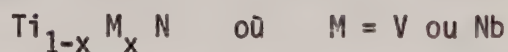
Profitant de la dissociation d'un nitrure ou d'un oxynitride des métaux du groupe Va nous avons pu remplacer l'azote ainsi éliminé par du carbone et former soit un carbonitrure soit un oxycarbonitrure (lorsque nous ne pouvons éliminer totalement l'oxygène du réseau cristallin). Il est bien évident qu'une telle méthode ne peut s'appliquer avec succès si on ne peut contrôler le départ d'azote et assurer son remplacement par du carbone. Comme nous l'avons déjà signalé les nitrures de titane, ou de zirconium ne sont pas justiciables d'un traitement de carbonitruration du fait de leur trop grande stabilité thermique. A l'inverse, le nitrure de chrome conduit soit à du carbure, Cr_3C_2 , soit à un mélange de carbure, Cr_3C_2 , et de nitrure, CrN , s'il est soumis à l'action d'un mélange d'hydrogène, de méthane et d'azote. L'extrême labilité de l'azote dans un nitrure d'un métal du groupe VIA jointe aux caractéristiques très différentes des carbures et des nitrures des éléments de ce groupe constituent autant d'obstacles à la formation de carbonitrures.

CHAPITRE IV

CARBONITRURES MIXTES

Comme nous l'avons montré dans le précédent chapitre, la stabilité thermique d'un nitrure ou d'un oxynitrure métallique soumis à la carbonitruration, constitue un facteur essentiel de la substitution progressive de l'azote par le carbone. Cependant, quelles que soient la température et la pression partielle d'azote dans l'atmosphère réactionnelle, la dissociation du nitrure de titane par exemple, s'est révélée insuffisante pour que se forme le carbonitrure dans nos conditions opératoires.

Il nous est alors apparu intéressant de remplacer une partie du titane par un métal du groupe Va dans le nitrure TiN, de manière à diminuer sensiblement la stabilité de cette phase, puis de traiter à des températures ne dépassant pas 1 000° C par un mélange d'hydrogène, de méthane et d'azote éventuellement ces solutions solides de nitrures métalliques :



dont la préparation est décrite dans notre deuxième chapitre.

Un certain nombre de carbonitrures mixtes renfermant précisément du titane et un autre métal ont déjà été signalés. Un examen rapide des caractéristiques de ces phases et de leur mode de formation s'impose donc avant l'exposé de nos propres résultats.

1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE.

1-1 - CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DES CARBONITRURES MIXTES.

Depuis un certain temps déjà, il est bien connu que les carbures et les nitrures des éléments des groupes IVa et Va de la classification périodique peuvent se combiner pour former des phases pures et homogènes renfermant du carbone, de l'azote et deux métaux de nature différente. Il n'est pas question pour nous de passer en revue tous ces carbonitrures mixtes qui ont été décrits dans un ouvrage récent de KIEFFER et BENESOVSKY (27). Contentons nous de remarquer avec ces auteurs que la plupart de ces solides cristallisent dans le système cubique (type B_1) commun à la majorité des carbures et nitrures métalliques.

La méthode d'obtention la plus générale de ces carbonitrures mixtes, comme nous le verrons par la suite, consiste à faire réagir le carbure, MC, sur le nitrure M'N ; il est donc tout à fait normal de considérer les phases mixtes obtenues comme des solutions solides et d'observer une variation régulière du paramètre cristallin en fonction des proportions respectives des deux phases simples. C'est ainsi que dans le cas qui nous intéresse plus spécialement, le nitrure TiN, syncristalliserait dans tout le domaine de composition avec le carbure VC ; de la même manière le carbure TiC, et le nitrure VN, seraient miscibles en toutes proportions. Sur la figure 19 nous représentons l'évolution du paramètre cristallin de ces différentes solutions solides décrites par DUWEZ et ODELL (14). Quant aux carbonitrures renfermant du niobium et du titane il s'agit également de phases cristallisant dans le système cubique (type B_1) résultant de la combinaison entre TiN et NbC ou TiC et δ -NbN, seul nitrure de niobium répondant à une symétrie cubique.

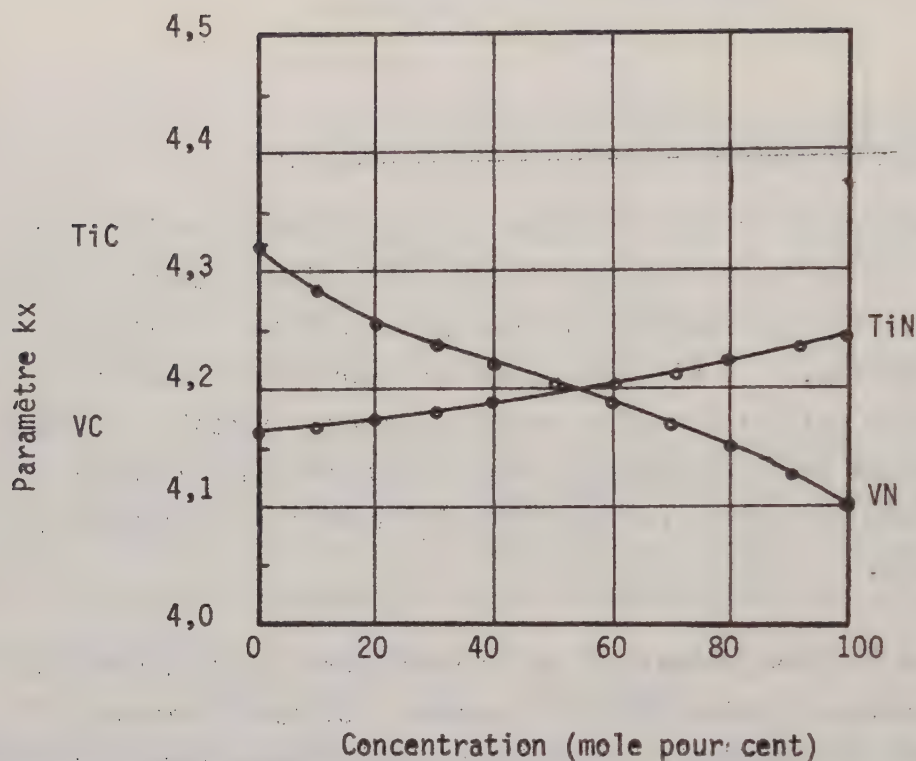


Figure 19

1-2 - METHODES D'OBTENTION DES CARBONITRURES MIXTES.

Comme pour la plupart des produits réfractaires déjà examinés au cours de notre travail, c'est par *réaction directe* entre un carbure et un nitrure métalliques que l'on prépare la plupart du temps des carbonitrures mixtes. Insister à nouveau sur les inconvénients d'une telle méthode nous paraît superflu. Les conditions opératoires mises en oeuvre par DUWEZ et ODELL (14) pour fabriquer de telles phases mixtes renfermant du titane et du vanadium ou du niobium sont rassemblées dans le tableau XXIV ; la température élevée à laquelle il faut travailler pour aboutir à une réaction complète témoigne déjà des difficultés rencontrées par ces auteurs.

TABLEAU XXIV

Système	Traitement thermique
TiN - VC	2 325° C pendant 2 heures pour les compositions 70-90% VC 2 250° C pendant 2 heures pour les autres compositions 2 100° C réaction incomplète
TiN - NbC	2 550° C pendant 4 heures 2 075° C réaction incomplète
TiC - VN	2 125° C pendant 2 heures
TiC - NbN	2 550° C pendant 4 heures 2 425° C réaction incomplète

Plus récemment BITTNER, GORETZKI, BENESOVSKY et NOWOTNY (39) ont réussi à préparer une série de carbonitrures renfermant des éléments du groupe IVa et Va en chauffant sous pression à des températures comprises entre 1 300° et 1 500° C un mélange de carbure et de nitrure. Il importe toutefois de signaler qu'un tel procédé ne permet pas de faire réagir le carbure TiC sur le nitrure NbN.

2 - PARTIE EXPERIMENTALE.

Comme nous l'avons indiqué plus haut, nous avons spécialement étudié la formation de carbonitrures mixtes renfermant, à côté du titane, un métal du groupe Va tel que le vanadium ou le niobium.

2-1 - CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Dans le deuxième chapitre de ce Mémoire nous avons décrit la préparation de solutions solides de nitrures ou d'oxynitrures par action de l'ammoniac sur des coprécipités d'oxydes hydratés des éléments de transition. Pour carburer de telles phases mixtes nous les avons traitées par un mélange d'hydrogène de méthane et éventuellement d'azote dans des conditions analogues à celles déjà mises en oeuvre pour former des carbonitrures simples de vanadium ou de niobium à partir des nitrures correspondants.

En principe la composition du carbonitrure mixte obtenu doit dépendre de trois facteurs :

- la température de traitement
- la pression partielle d'azote dans le mélange de carbonitruration
- les proportions respectives de titane et de vanadium ou de niobium.

L'étude systématique de l'influence de tous ces facteurs aurait exigé un très grand nombre d'essais. Nous nous sommes borné à opérer à 1 000° C sur trois compositions de nitrures mixtes couvrant sensiblement tout le domaine de substitution du titane par le vanadium ou le niobium.

2-2 - EXAMEN DES PRODUITS OBTENUS.

2-2-1 - Carbonitrures mixtes à base de titane et de vanadium.

Dans le tableau XXV nous avons rassemblé les résultats les plus significatifs de

TABLEAU XXV

Carbonitruration à 1 000° C - H ₂ = 20 l/h CH ₄ = 0,2 l/h (1 %)											
Rapport $\frac{V}{Ti}$	Essai n°	% N ₂	Analyse chimique					Formule			
			% V	% Ti	% N	% C	Total				
2,7	1	0	59,1	20,9	5,5	14,2	99,7	V _{0,73}	Ti _{0,27}	N _{0,25}	C _{0,74}
	2	10	57,5	19,9	14,8	7,7	99,9	V _{0,66}	Ti _{0,24}	N _{0,62}	C _{0,37}
1	3	0	40,4	39,2	9,1	11,6	100,3	V _{0,50}	Ti _{0,50}	N _{0,40}	C _{0,60}
	* 4	0	40,3	39,1	9,3	10,9	99,6	V _{0,50}	Ti _{0,50}	N _{0,41}	C _{0,58}
	* 5	49,7	39,4	38,2	20,0	1,9	99,5	V _{0,50}	Ti _{0,50}	N _{0,90}	C _{0,10}
0,33	6	0	20,0	56,7	12,7	7,6	97,0	V _{0,23}	Ti _{0,69}	N _{0,53}	C _{0,37} O _{0,11}

* Produit de départ préparé à 1 000° C.

l'analyse chimique effectuée sur les différents résidus de carbonitruration.

En comparant les essais 1, 3 et 6, il apparaît que la proportion de carbone fixée dans le produit obtenu augmente lorsque qu'on abaisse la teneur en titane. Un tel résultat confirme bien le fait que la stabilité du nitrure de titane est modifiée par substitution partielle de cet élément du groupe IVA par un élément du groupe Va.

Par ailleurs si on établit une certaine pression partielle d'azote dans le mélange gazeux de carbonitruration, la dissociation de l'oxynitrure mixte est entravée et la quantité de carbone fixée est moins importante. Ce phénomène déjà signalé à propos

de la formation des carbonitrures simples de vanadium, apparaît encore ici en comparant les essais 1 et 2 ou 4 et 5.

Dans la plupart des cas nous avons soumis à l'action de l'hydrogène du méthane et éventuellement de l'azote, un oxynitrure mixte renfermant des proportions notables d'oxygène (5 à 10 %) ; il importe de signaler que la quasi totalité des produits obtenus sont exempts d'oxygène tout au moins dans les limites de précision de nos déterminations analytiques. Toutefois lorsque la phase de départ renferme des quantités importantes de titane (essai n° 6) l'élimination d'oxygène ne saurait être totale.

Que nous traitions un oxynitrure mixte : $V_{0,43} Ti_{0,43} N_{0,81} O_{0,19}$ ou un nitrure mixte : $V_{0,50} Ti_{0,50} N_{1,05}$ par du méthane et de l'hydrogène dans les mêmes conditions nous obtenons deux échantillons de compositions sensiblement analogues (essai 3 et 4). Gardons nous cependant de conclure hâtivement à partir de quelques résultats encore fragmentaires que la nature du composé de départ n'influence pas la composition du résidu de carbonitruration.

Les produits examinés par analyse radiocristallographique fournissent un spectre de diffraction comportant un seul système de raies attribuables à une phase cubique (type B_1) et occupant toujours une position intermédiaire entre celles des solutions solides de carbures et de nitrures renfermant des proportions équivalentes des deux métaux. A titre d'exemple nous reproduisons sur la figure 20 l'enregistrement d'un diagramme X correspondant au produit $V_{0,50} Ti_{0,50} N_{0,41} C_{0,58}$ (essai 4 du tableau XXV) constitué par des cristallites de taille submicronique, comme en témoigne la largeur des raies de diffraction X.

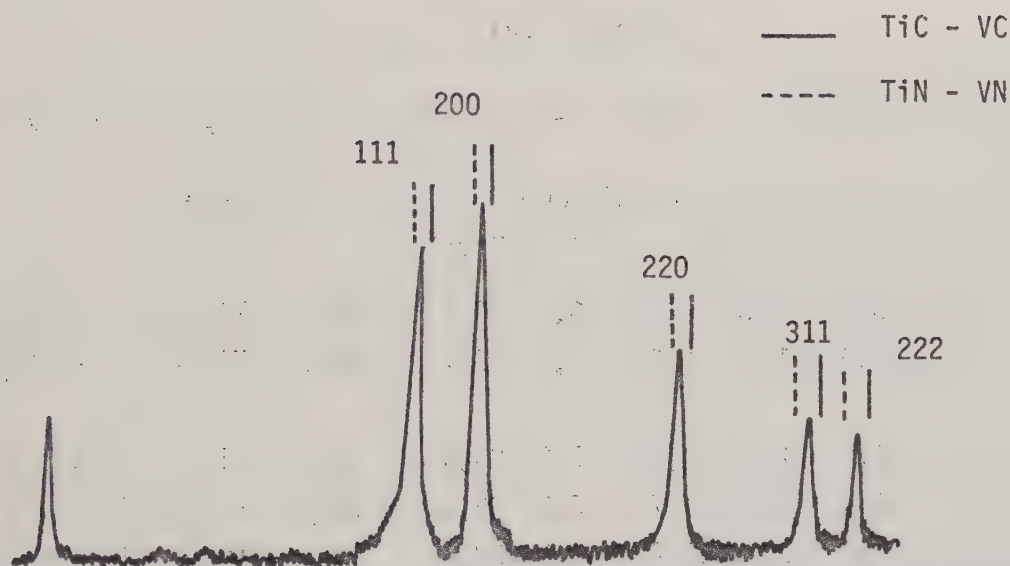


Figure 20

2-2-2- Carbonitrures mixtes à base de titane et de niobium.

Traités de manière analogue, des oxynitrures mixtes de titane et de niobium conduisent à des produits renfermant du carbone, de l'azote et bien souvent de l'oxygène. Dans le tableau XXVI nous avons rassemblé quelques uns de nos résultats d'analyse chimique effectuée sur de tels résidus de carbonitruration.

Ici encore, nous pouvons constater que la proportion de carbone fixée diminue si la teneur en titane augmente (essais 1 - 3 - 6 du tableau XXVI) dans le produit de départ. De la même manière la pression partielle d'azote dans l'atmosphère réactionnelle influence la composition du résidu (essais 1 et 2 ou 4 et 5). En somme ces quelques essais ne nous ont pas permis d'établir une analogie de compor-

tement très nette entre les deux systèmes examinés.

TABLEAU XXVI

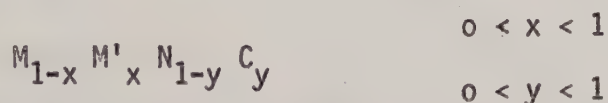
Carbonituration à 1 000° C - H ₂ = 20 l/h CH ₄ = 0,2 l/h (1 %)									
Rapport Nb Ti	Essai n°	% N ₂	Analyse chimique					Formule	
			% Nb	% Ti	% N	% C	Total		
3,1	1	0	73,6	12,2	2,9	10,8	99,5	Nb _{0,71} Ti _{0,23} N _{0,18} C _{0,81}	
	2	33	72,9	12,1	6,0	8,7	99,7	Nb _{0,68} Ti _{0,22} N _{0,37} C _{0,63}	
1	3	0	54,4	28,0	8,8	7,8	99,0	Nb _{0,46} Ti _{0,46} N _{0,49} C _{0,51}	
	4	0	54,8	28,3	9,7	6,3	99,1	Nb _{0,48} Ti _{0,48} N _{0,56} C _{0,42}	
	5	49,7	54,4	28,1	15,2	0,3	98,0	Nb _{0,47} Ti _{0,47} N _{0,87} C _{0,02} O _{0,10}	
0,35	6	0	32,6	47,0	15,5	3,0	98,1	Nb _{0,24} Ti _{0,68} N _{0,76} C _{0,17} O _{0,08}	

Pour les essais n° 4 et 5, l'oxynitride mixte de départ a été obtenu à 1 000° C, alors que pour les autres essais, il a été préparé à 800° C.

Tous les échantillons sont constitués par une seule phase cubique souvent mal cristallisée et dont le paramètre est bien intermédiaire entre ceux des solutions solides de carbures et de nitrures correspondants. Nous pensons bien avoir affaire à des carbonitrides ou oxycarbonitrides mixtes de titane et de niobium. Nous avons représenté ces phases par des formules faisant apparaître un certain nombre de défauts dans l'arrangement des atomes métalliques, il serait évidemment souhaitable de vérifier une telle hypothèse conforme à la nature souvent défectueuse de ces phases réfractaires (36).

2-3 - GENERALITE DU PROCEDE DE FABRICATION DES CARBONITRURES MIXTES.

Ainsi l'action de l'hydrogène, du méthane et éventuellement de l'azote sur des solutions solides d'oxynitrures ou de nitrures métalliques doit permettre de préparer toute une série de carbonitrures ou d'oxycarbonitrures mixtes à des températures ne dépassant pas 1 000° C. Du fait que le procédé consiste à substituer progressivement de l'azote par du carbone, il permet d'aboutir à des compositions très variées de ces phases réfractaires. En effet, d'une manière générale, un carbonitrure mixte doit être considéré comme un nitrure métallique, MN, dans lequel une partie du métal M est remplacé par du métal M' tandis que des quantités plus ou moins importantes de carbone se substituent à l'azote :



En admettant donc que de telles phases ne comportent aucun défaut d'organisation cristalline, les différentes compositions des carbonitrures mixtes peuvent être représentées au moyen d'un diagramme carré où nous portons en abscisses le taux de substitution du métal M par le métal M' (x) et en ordonnées le taux de substitution de l'azote par le carbone (y). Dans ces conditions :

- les sommets du carré correspondent soit aux nitrures simples MN (α : x = 0 ; y = 0) ou M'N (β : x = 1 ; y = 0) soit aux carbures simples MC (γ : x = 0 ; y = 1) ou M'C (δ : x = 1 ; y = 1)

- les côtés du carré correspondent soit aux solutions solides de nitrures $M_{1-x} M'_x N$ ($\alpha\beta$) soit aux solutions solides de carbures $M_{1-x} M'_x C$ ($\gamma\delta$) soit aux carbonitrures simples du métal M : $M N_{1-y} C_y$ ($\alpha\gamma$) ou ceux du métal M' : $M' N_{1-y} C_y$ ($\beta\delta$).

Dans ce diagramme tracé sur la figure 21, les diagonales du carré représentent des compositions particulières de carbonitrures mixtes résultant de la syncrystallisation soit du carbure MC avec le nitrure M'N ($\beta\gamma$) soit du carbure M'C avec le nitrure MN ($\alpha\delta$).

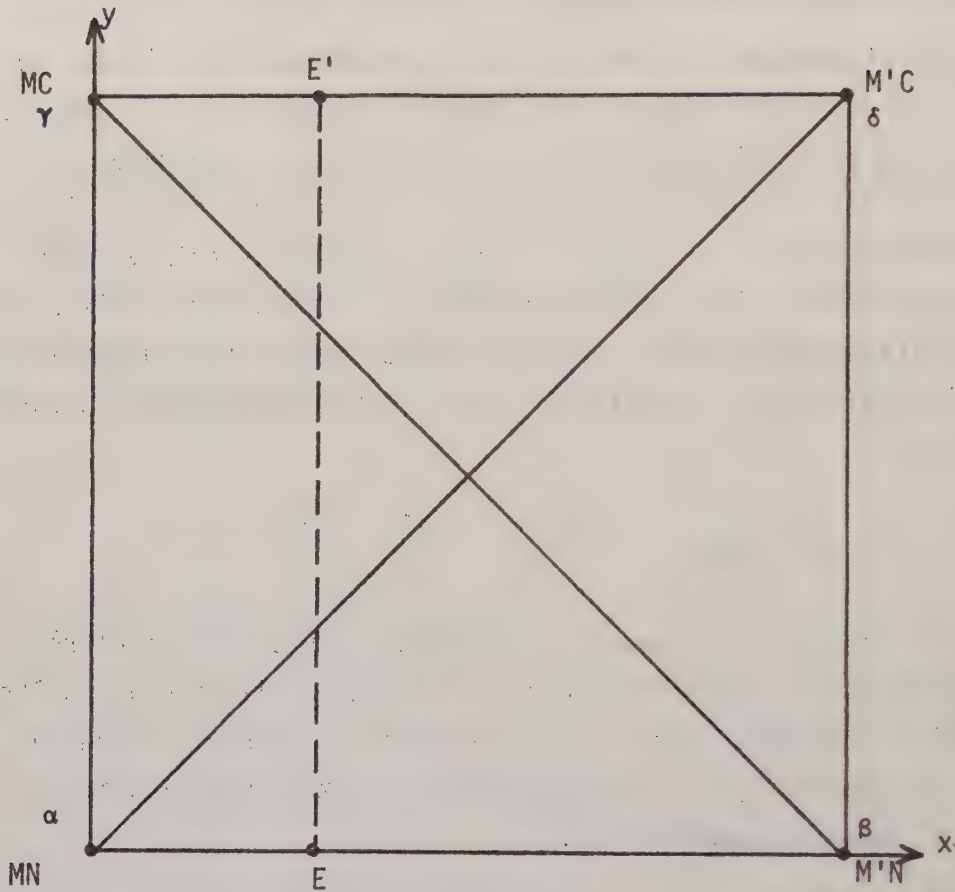


Figure 21

C'est précisément à de telles combinaisons que l'on aboutit par le procédé classique où la proportion respective d'azote et de carbone dans le produit final, dépend uniquement des quantités de carbure et de nitrure mises en jeu au départ.

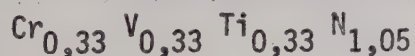
Si nous soumettons à l'action d'un mélange d'hydrogène et de méthane une solution solide de nitrure $M_{1-x_E} M'_{x_E} N$ (point E de la droite $\alpha\beta$) on peut espérer, si l'élimination de l'azote est totale, aboutir à la solution solide de carbure correspondante : $M_{1-x_E} M'_{x_E} C$ (point E' de la droite $\gamma\delta$). Par contre, la substitution partielle de l'azote par le carbone conduit à toute une gamme de carbonitrides mixtes dont les compositions sont

situées sur la droite EE'. En résumé, tout point placé à l'intérieur du diagramme carré représente un carbonitrure mixte susceptible d'être obtenu par la méthode décrite dans le présent chapitre.

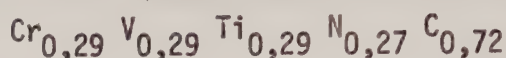
Il importe toutefois de préciser certaines exceptions à la règle générale que nous venons de formuler. Comme nous l'avons indiqué les solutions solides de nitrures fixent d'autant moins de carbone qu'elles renferment des proportions plus importantes de titane puisque leur stabilité thermique augmente. Par conséquent, sur le diagramme il apparaîtra des compositions de nitrures mixtes que nous ne pourrions modifier dans nos conditions de travail ; par exemple à 1 000° C la solution solide $V_{0,50} Ti_{0,50} N_{1,0}$ conduira seulement au carbonitrure $V_{0,50} Ti_{0,50} N_{0,41} C_{0,58}$ (essai 4 du tableau XXV). A l'heure actuelle nous manquons encore de résultats expérimentaux pour délimiter de manière précise les zones du diagramme carré TiN - VN - VC - TiC dans lesquelles la carbonitruration peut s'effectuer.

Enfin nous avons parfaitement conscience que la représentation des différents carbonitrures mixtes par un diagramme carré reste trop schématique puisque nous n'avons pas pu y faire figurer les phases présentant un arrangement defectueux des atomes métalliques ainsi que celles renfermant des proportions notables d'oxygène. Toutefois avant d'envisager un nouveau mode de représentation il importerait de vérifier par des expériences supplémentaires l'existence des oxycarbonitrures mixtes principalement.

Il n'en reste pas moins que le traitement par l'hydrogène, le méthane et l'azote d'une solution solide de nitrure métallique permet de préparer une gamme très variée de carbonitrures mixtes ; la fabrication récente de carbonitrures à base de chrome (41) réalisée dans notre Laboratoire en est une preuve. Enfin, la méthode que nous venons d'exposer ne saurait être limitée aux phases "binaires" renfermant seulement deux éléments métalliques de nature différente. En effet, en soumettant à l'action d'un mélange de méthane et d'hydrogène, un nitrure mixte contenant du chrome, du vanadium et du titane :



nous avons pu obtenir à 1 000° C une phase homogène cristallisant dans le système cubique correspondant à la composition :



Remarque

La méthode que nous venons de décrire dans les troisième et quatrième chapitres de ce Mémoire ne doit pas être considérée comme la seule voie d'accès aux carbonitrures simples et mixtes. Nous avons pu préparer un certain nombre de carbonitrures de vanadium en soumettant du métavanadate d'ammonium à l'action d'un mélange d'hydrogène, de méthane et d'ammoniac ou d'azote entre 800 et 1 000° C. Quelques caractéristiques des produits obtenus sont rassemblées dans le Tableau XXVII. Par

TABLEAU XXVII

T° C	N ₂ l/h	NH ₃ l/h	H ₂ l/h	%CH ₄	% V	% N	% C	Total	Formule
800	10	0	15	8	79,2	15,5	6,1	100,8	VN _{0,71} C _{0,32}
900	10	0	15	1,3	79,1	17,6	3,3	100,0	VN _{0,81} C _{0,18}
900	0	10	10	4	79,1	14,2	7,0	100,3	VN _{0,65} C _{0,37}
1000	0	10	10	2	80,2	5,7	14,0	99,9	VN _{0,26} C _{0,74}
1000	10	0	20	1	80,1	6,5	13,2	99,8	VN _{0,29} C _{0,70}

ailleurs, traités dans des conditions analogues à 1 000° C des coprécipités d'oxydes hydratés de vanadium (V) et de titane (IV) conduisent également à des carbonitrures mixtes.

Il serait cependant prématuré de conclure à partir de résultats aussi fragmentaires que la "carbonitruration directe" d'un oxyde réactif est tout à fait comparable à la substitution progressive de l'azote par le carbone dans un nitrure métallique simple ou mixte.

CHAPITRE V

STABILITE THERMIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES DE NITRURES ET DE CARBONITRURES METALLIQUES

Comme nous l'avons rappelé dans notre deuxième chapitre, les nitrures simples des éléments de transition présentent une stabilité thermique variable d'un groupe à l'autre de la classification périodique. C'est précisément en profitant de la dissociation de ces phases réfractaires que nous avons pu former des carbonitrures métalliques.

Il nous est apparu intéressant d'examiner le comportement thermique des solutions solides de nitrures, principalement celles qui comportent du chrome, difficiles à obtenir, comme nous l'avons vu, par les voies habituelles. De plus nous nous sommes aperçu que les carbonitrures simples ou mixtes, soumis à des chauffages effectués en atmosphère inerte, subissaient également une certaine dissociation.

Dans quelles conditions exactes se produisent ces phénomènes ? Quelle est la nature des phases obtenues dans ces conditions ? A de telles questions, nous apporterons, dans le présent chapitre, la réponse pour quelques systèmes montrant ainsi l'intérêt de tels traitements rarement pratiqués jusqu'à présent.

1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE.

Si la stabilité thermique des nitrures simples a fait l'objet d'un certain nombre de recherches (11) (12) (13), celle des nitrures mixtes ne semble pas avoir été examinée, à notre connaissance du moins. Cette situation peut s'expliquer par le fait que l'azote est très solidement retenu dans le réseau cristallin des solutions solides de nitrures obtenues jusqu'alors, puisqu'elles contenaient essentiellement des éléments des groupes IVa et Va de la classification périodique. Disposant de phases mixtes renfermant du chrome, nous pouvions espérer éliminer plus facilement de l'azote.

Selon BRAUER et ses collaborateurs (30) (31) les carbonitrures de niobium et de vanadium subissent une dissociation notable puisque la composition de ces phases dépend de la pression d'azote appliquée sur le carbure lors de leur préparation entre 1 250 et 1 450° C. Les différents produits obtenus dans ces conditions appartiennent à un domaine d'homogénéité limité d'une part par les carbures simples δ -VC ou δ -NbC et les nitrures simples δ -VN ou δ -NbN et d'autre part par des carbonitrures δ -V(C-N) ou δ -Nb(C-N) renfermant une teneur en éléments non métalliques maximum (C + N maximum) ou minimum (C + N minimum). Dans ces deux cas extrêmes le paramètre cristallin des phases ternaires varie régulièrement en fonction de leur composition exprimée par le rapport $\frac{N}{C + N}$. A titre d'exemple nous reproduisons sur

la figure 22 la courbe relative aux carbonitrures de vanadium indiquée par BRAUER et SCHNELL (30).

Ainsi, nous basant sur ces indications sommaires de la littérature, nous pouvions penser qu'il y avait intérêt à étudier la dissociation thermique, en atmosphère appropriée, des diverses phases que nous avons préparées.

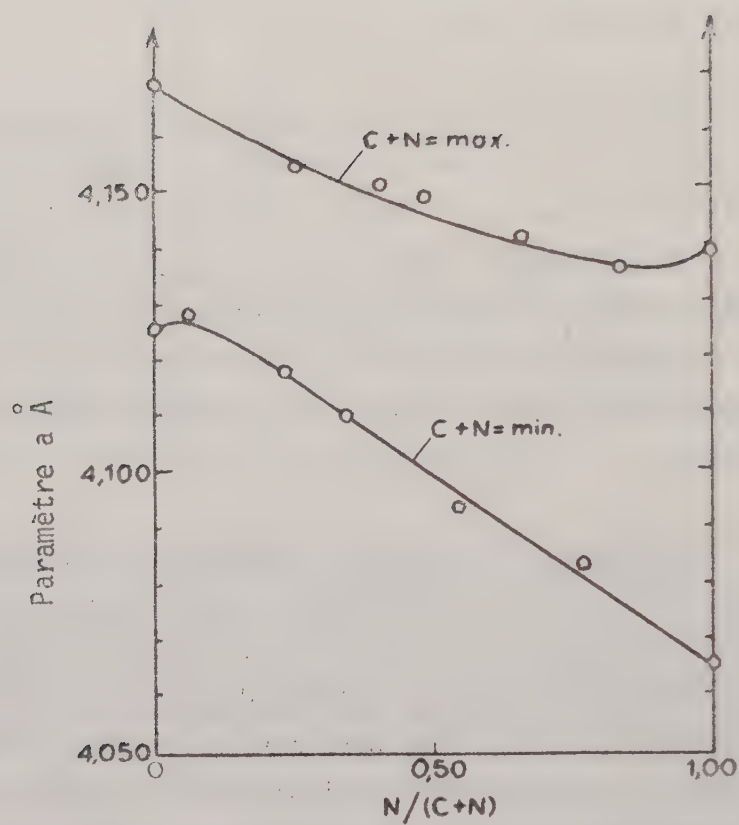


Figure 22

2 - PARTIE EXPERIMENTALE.

2-1 - STABILITE THERMIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES DE NITRURES ET D'OXYNITRURES.

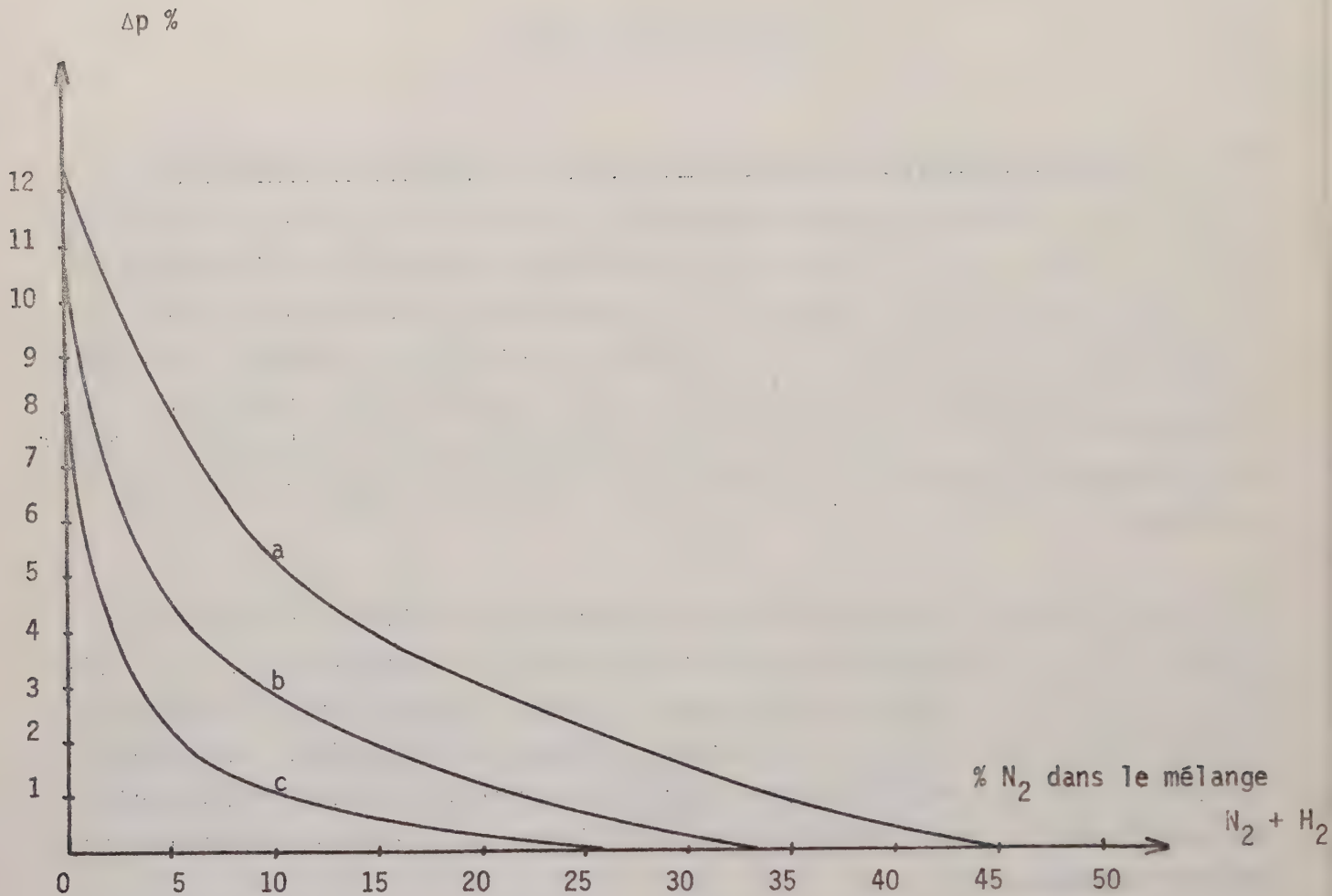
Les solutions solides de nitrures renfermant du chrome et du vanadium ou du titane ont été portées à 1 000° C dans un courant gazeux constitué par de l'hydrogène et de l'azote en proportions variables. Nos expériences étaient réalisées avec le montage décrit sur la figure 1 en raccordant le four (X_d) au dispositif de production du mélange gazeux (X_b) dans lequel le débit de méthane était supprimé. Les oxynitrures mixtes de niobium et de titane plus stables, ont été chauffés à 1 000° C dans un courant d'hydrogène pur dans le tube à double enveloppe représenté sur la figure 2.

Dans tous les cas la durée du traitement thermique était fixée à une vingtaine d'heures, période suffisante pour obtenir des résultats reproductibles. Les différents échantillons examinés étaient pesés avant et après chauffage de manière à pouvoir déterminer la perte de poids subie au cours de l'opération. Les phases présentes dans nos produits étaient identifiées par analyse radiocristallographique tandis que les compositions de certaines d'entre elles étaient déterminées par analyse chimique.

2-1-1 - Système chrome - vanadium.

Comme il apparait sur la figure 23 les solutions solides $Cr_x V_{1-x} N$ chauffées à 1 000° C subissent une perte de poids d'autant plus importante que la proportion d'azote dans le courant d'hydrogène est plus faible et que la quantité de chrome dans le nitrure mixte est plus élevée. Nos produits n'accusent aucune variation de poids si l'atmosphère de traitement renferme des pourcentages d'azote égaux ou supérieurs à 45 %.

Sur les figures 24, 25 et 26 où nous avons schématisé les spectres de diffraction X fournis par quelques résidus de traitements thermiques, il apparait que les trois



Stabilité des solutions solides de nitrures de chrome et de vanadium

a - CrN-VN $\frac{\text{Cr}}{\text{V}} = 3$

b - CrN-VN $\frac{\text{Cr}}{\text{V}} = 1$

c - CrN-VN $\frac{\text{Cr}}{\text{V}} = 0,33$

Figure 23

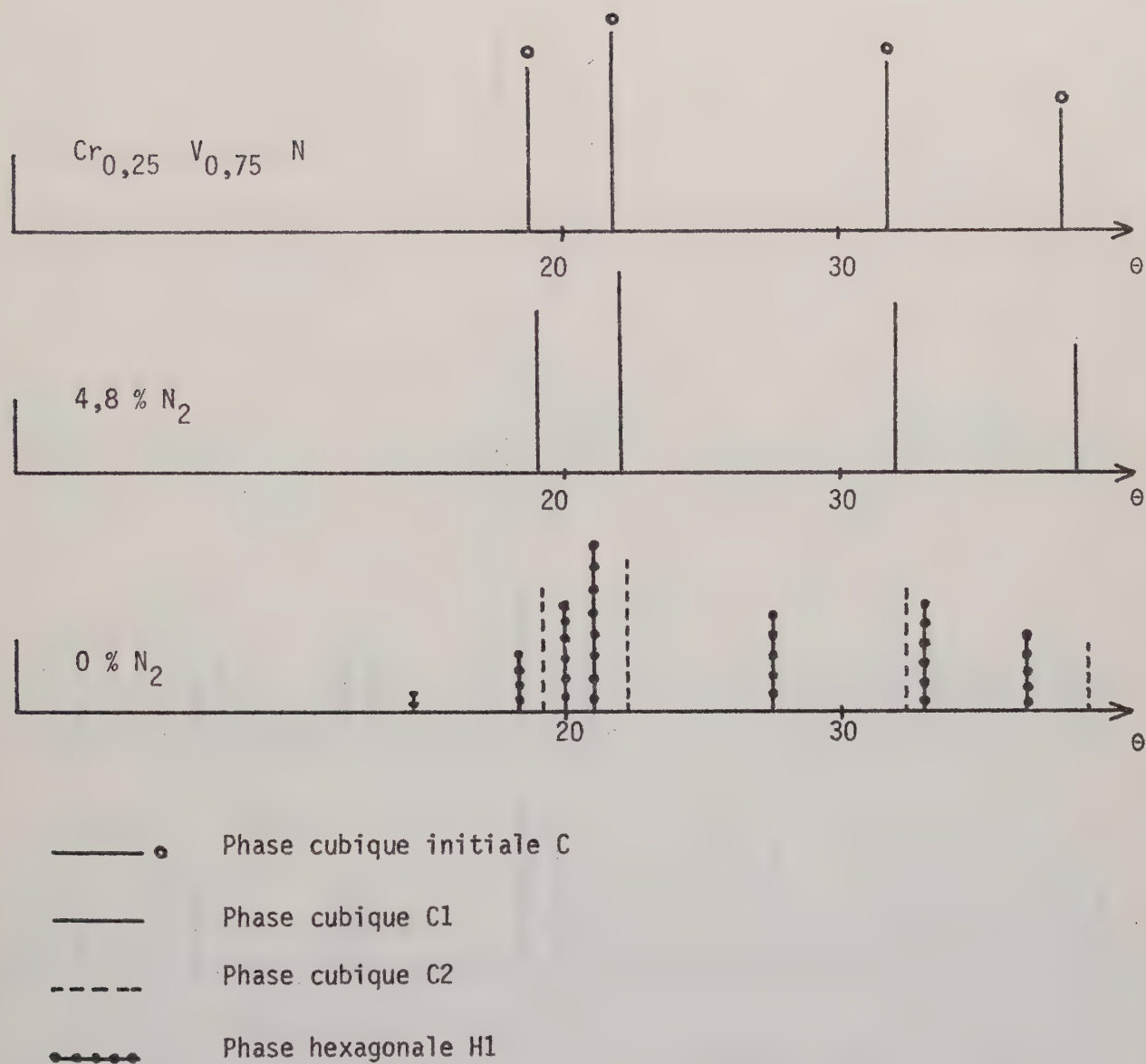


Figure 24

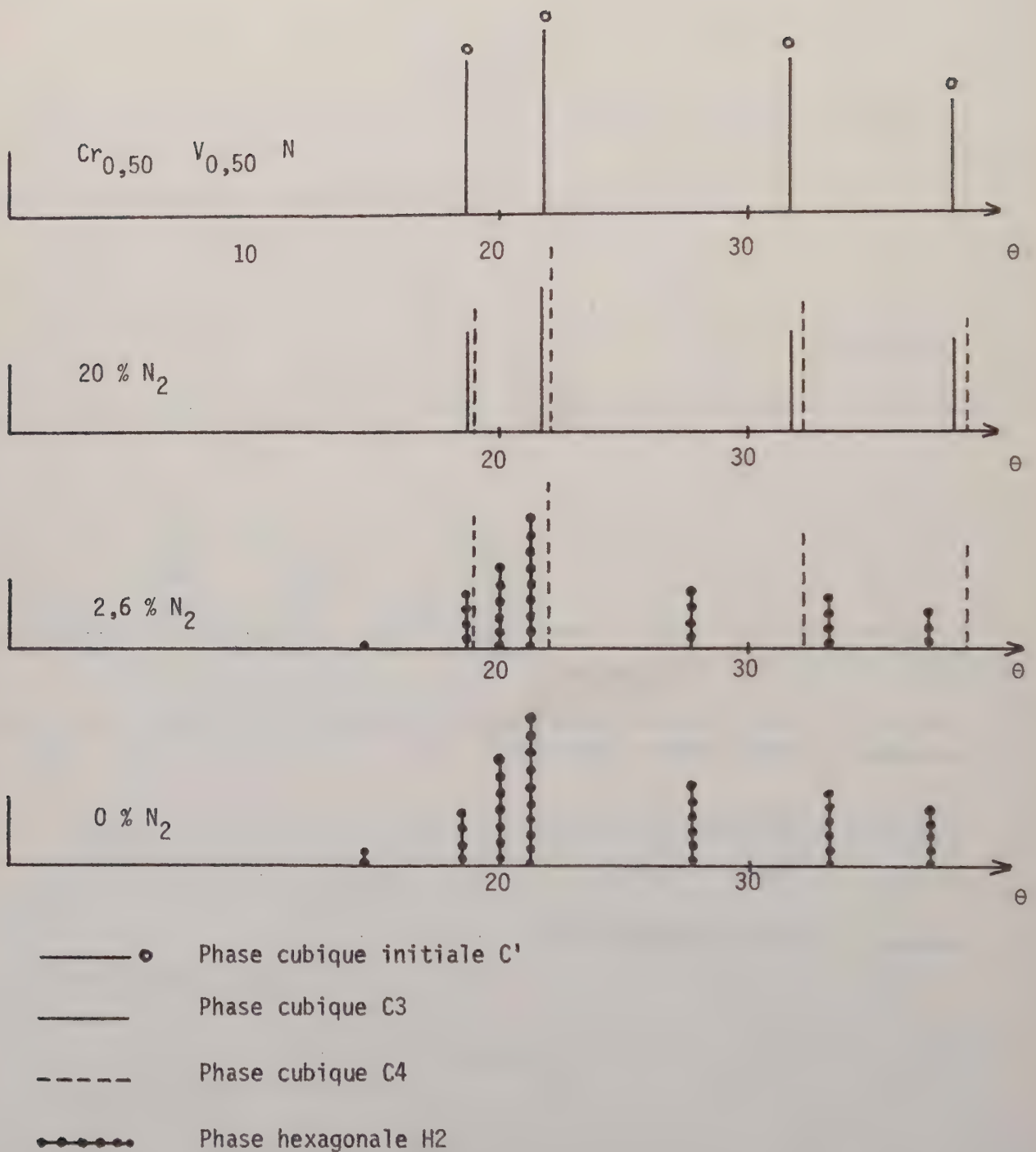


Figure 25

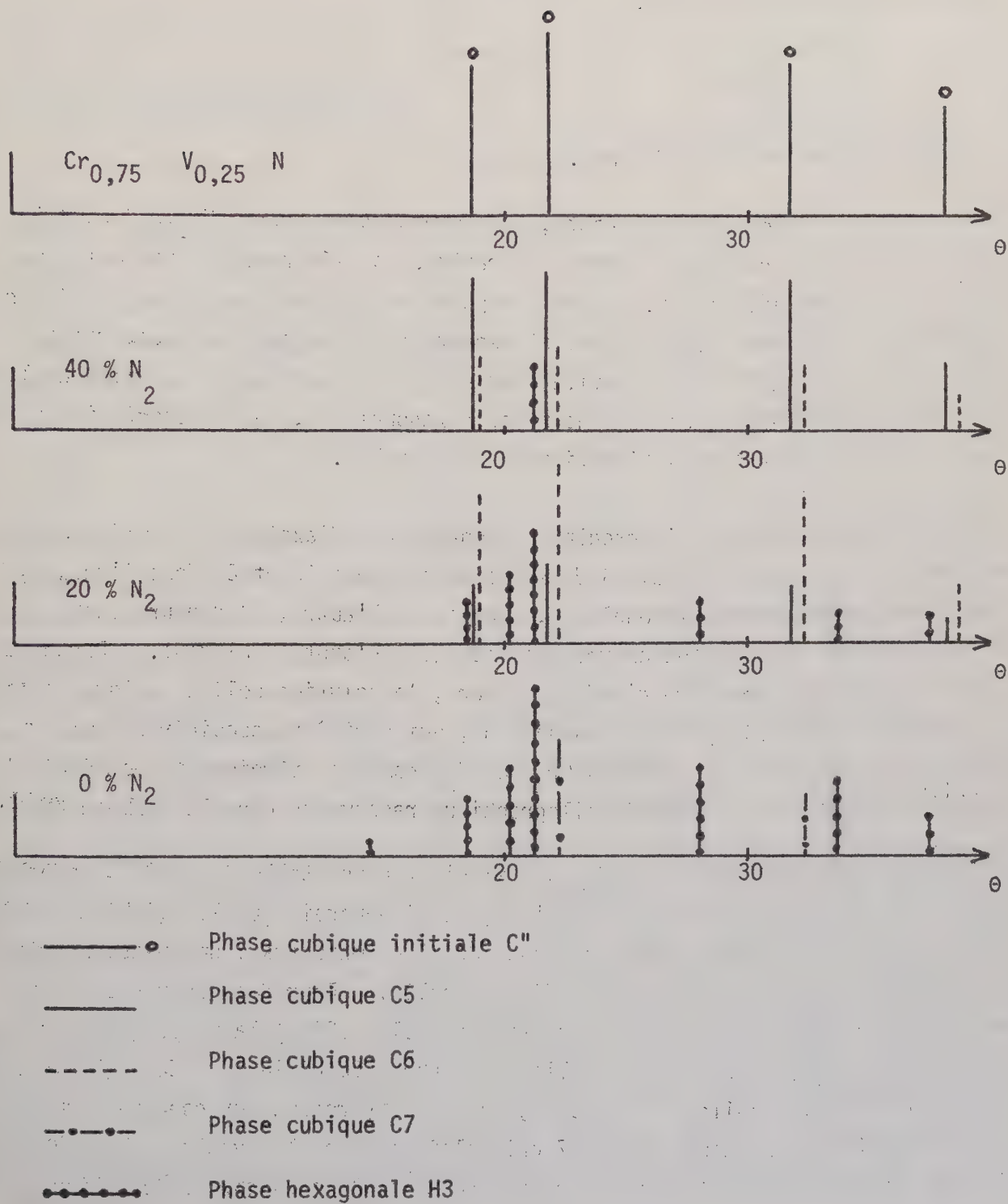


Figure 26

solutions solides de nitrures :

- $\text{Cr}_{0,25} \text{V}_{0,75} \text{N}$
- $\text{Cr}_{0,50} \text{V}_{0,50} \text{N}$
- $\text{Cr}_{0,75} \text{V}_{0,25} \text{N}$

se comportent de manière différente.

- Par élimination progressive d'azote, le nitrure mixte $\text{Cr}_{0,25} \text{V}_{0,75} \text{N}$ conduit d'abord à une phase cubique C1 dont le paramètre est légèrement plus petit que celui de la phase initiale, C. Pour des pertes de poids supérieures à 3 % correspondant à des chauffages dans une atmosphère d'hydrogène renfermant moins de 4,8 % d'azote, le résidu est constitué par une phase cubique C2 de maille analogue à celle du nitrure $\text{VN}_{0,8}$ et par une phase hexagonale H1, de caractéristiques voisines de celles des nitrures "inférieurs" Cr_2N et V_2N .

- Traitée dans un courant d'hydrogène contenant 20 % d'azote, la solution solide de nitrures $\text{Cr}_{0,50} \text{V}_{0,50} \text{N}$ conduit à deux phases cubiques C₃ et C₄ dont l'une, C₃ se transforme en une phase hexagonale H₂, tandis que l'autre, C₄ demeure inchangée, si le chauffage est effectué en présence de 2,6 % d'azote seulement. Portée à 1 000° C dans une atmosphère d'hydrogène pur, la solution solide cubique initiale C', conduit à une seule phase hexagonale H2, qui peut être considérée comme une solution solide entre les nitrures Cr_2N et V_2N comme en témoignent nos résultats d'analyses chimique et radiocristallographique rassemblés dans le Tableau XXVIII.

- Quant au nitrure mixte $\text{Cr}_{0,75} \text{V}_{0,25} \text{N}$ il n'est plus stable à 1 000° C en présence d'hydrogène contenant moins de 40 % d'azote ; il apparait sur le cliché de diffraction X non seulement deux phases cubiques C₅ et C6 mais aussi une phase hexagonale H3, analogue à celle que nous avons déjà signalée. Pour des teneurs en azote encore plus faibles dans l'atmosphère réactionnelle (20 %) la proportion des phases C6 et H3 augmente tandis que celle de la phase C5 diminue. Enfin, le traitement de la solution solide initiale C'', par de l'hydrogène pur conduit à un mélange de la phase H3, et d'une phase C7 cristallisant dans le système cubique centré et dont les raies de diffraction correspondent à celles du chrome métallique.

TABLEAU XXVIII

Identification de la solution solide $Cr_2N - V_2N$					
<u>Analyse radiocristallographique</u>					
V_2N		Nos résultats.		Cr_2N	
d Å	I	d Å	I	d Å	I
3,11	5	3,071	25		
2,451	20	2,426	40	2,38	25
2,265	20	2,249	60	2,22	25
2,153	100	2,134	100	2,10	100
1,661	40	1,649	45	1,63	25
1,414	80	1,400	30	1,38	25
1,286	80	1,276	25	1,27	20
1,198	40	1,188	20	1,18	15
1,181	20	1,170	20	1,16	20
<u>Analyse chimique</u>					
% V = 44,1		% Cr = 44,8		% N = 11,1	
$Cr_{0,50} V_{0,50} N_{0,46}$					

Ce bref examen fait apparaitre la complexité de la dissociation thermique des solutions solides des nitrures de chrome et de vanadium. Dans le cas du nitrure mixte $Cr_{0,50} V_{0,50} N$, on peut admettre que la première étape de la décomposition consiste à former deux solutions solides de nitrures cubiques l'une riche en vanadium (C4) l'autre riche en chrome (C3) ; dans une deuxième étape cette dernière phase mixte se transforme en une solution solide de nitrures "inférieurs" Cr_2N et V_2N cristallisant dans le système hexagonal (H2) tandis que l'autre phase stabilisée par des proportions importantes de vanadium demeure intacte. Quant au réseau cristallin du nitrure, $Cr_{0,25} V_{0,75} N$, il peut perdre des quantités notables d'azote (2 à 3 % environ) tout en conservant sa symétrie cubique (C1). Il faut effectuer le chauffage en présence d'hydrogène pur pour détruire l'édifice cristallin initial ; une

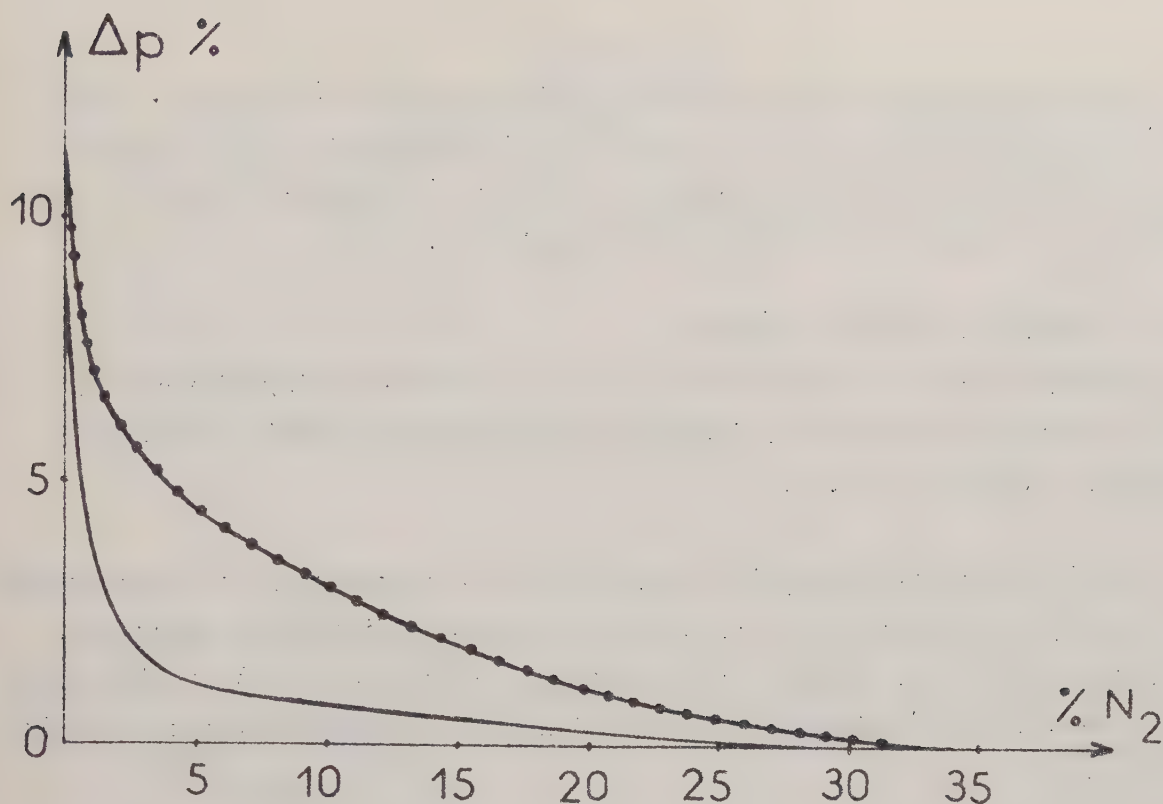
solution solide de nitrures "inférieurs" (H1) apparaît alors directement à côté de la solution solide cubique riche en vanadium (C2). A l'inverse le nitrure mixte $\text{Cr}_{0,75} \text{V}_{0,25} \text{N}$ se dissocie très facilement et le départ de 1 % d'azote (chauffage du produit initial en présence du mélange d'hydrogène - azote à 40 %) conduit déjà à un résidu constitué non seulement par les deux solutions solides cubiques riches en vanadium (C6) et en chrome (C5), mais aussi par un peu de nitrure Cr_2N ayant dissous une certaine proportion de V_2N .

Il serait illusoire de vouloir attribuer une composition précise aux différentes phases mixtes présentes dans les résidus examinés puisque nous avons souvent affaire à des mélanges. Cependant, en décomposant le nitrure $\text{Cr}_{0,5} \text{V}_{0,5} \text{N}$ dans un courant d'hydrogène nous avons pu fabriquer une solution solide $\text{Cr}_{0,5} \text{V}_{0,5} \text{N}_{0,46}$ cristallisant dans le système hexagonal comme les nitrures Cr_2N et V_2N . De tels cristaux mixtes n'avaient jamais été signalés jusqu'à présent ; en effet la syn-cristallisation ne peut être réalisée par les procédés classiques puisque la phase Cr_2N se dissocie avant de réagir.

2-1-2 - Système chrome - titane.

Portées à 1 000° C dans un courant d'hydrogène renfermant des proportions variables d'azote, les solutions solides $\text{Cr}_x \text{Ti}_{1-x} \text{N}$ ($x = 0,25 ; 0,50 ; 0,75$) subissent également une perte de poids. Toutefois cette variation demeure moins importante que dans le cas des nitrures mixtes $\text{Cr}_x \text{V}_{1-x} \text{N}$ ($x = 0,25 ; 0,50 ; 0,75$) comme en témoignent les courbes de la figure 27 relatives au comportement thermique des deux composés $\text{Cr}_{0,50} \text{V}_{0,50} \text{N}$ et $\text{Cr}_{0,50} \text{Ti}_{0,50} \text{N}$.

Le réseau cubique faces centrées (type NaCl) de la phase initiale $\text{Cr}_{0,50} \text{Ti}_{0,50} \text{N}$ se conserve pour des chauffages effectués en présence de 5 % d'azote dans le mélange gazeux. Dans des atmosphères moins riches en azote l'édifice cristallin se dissocie à 1 000° C ; à côté de la première phase cubique, il apparaît sur les clichés de diffraction X une deuxième phase répondant à une symétrie cubique centrée attribuable au chrome métallique. Nous avons observé des phénomènes analogues



Stabilité thermique comparée des solutions solides

$\text{Cr}_{0,50} \text{V}_{0,50} \text{N}$ (•••••) et $\text{Cr}_{0,50} \text{Ti}_{0,50} \text{N}$ (—)

Figure 27

lors de la dissociation du nitrure mixte $\text{Cr}_{0,75} \text{Ti}_{0,25} \text{N}$. Par contre nous n'avons pu déceler la moindre trace de chrome dans les résidus de chauffage en présence d'hydrogène du composé $\text{Cr}_{0,25} \text{Ti}_{0,75} \text{N}$.

Ainsi le nitrure de chrome, CrN , est fortement stabilisé vis à vis de sa dissociation lorsqu'il est "dissous" dans le réseau cristallin d'un nitrure plus stable comme celui de TiN ou VN . La figure 27 permet de comparer le "pouvoir stabilisant" des deux nitrures. Par ailleurs, la destruction des solutions solides

$\text{Cr}_x \text{Ti}_{1-x} \text{N}$ est moins complexe que celle des solutions solides $\text{Cr}_x \text{V}_{1-x} \text{N}$. En effet, il n'existe pas dans le cas du titane de phase hexagonale " Ti_2N " susceptible de syncristalliser avec la phase Cr_2N et le nitrure TiN demeure homogène dans un grand domaine de composition ($\text{TiN}_{1,00}$ à $\text{TiN}_{0,38}$) (42).

2-1-3 - Système niobium - titane.

Nous avons également étudié la stabilité des solutions solides d'oxynitrures de niobium et de titane résultant du traitement par l'ammoniac à 1 000° C de coprecipités d'oxydes hydratés (II.2.4).

Chauffés à 1 000° C dans une atmosphère renfermant de l'hydrogène et des proportions variables d'azote, ces phases mixtes ne subissent aucune modification apparente. Elles accusent seulement une légère perte de poids (inférieure à 3 %) si elles sont recuites sous un courant d'hydrogène "U" dans l'enceinte à double enveloppe décrite sur la figure 2.

Les différents résidus soumis à une analyse radiocristallographique sont constitués par une seule phase cubique (type NaCl) dont le paramètre est légèrement supérieur à celui de l'oxynitrure mixte de départ (Tableau XXIX). Il convient de noter également que le traitement thermique améliore nettement l'organisation cristalline permettant une détermination plus précise des dimensions de la maille. Du fait que nos déterminations analytiques portant sur les éléments non métalliques sont entachées d'une certaine erreur, nous ne pouvons affirmer que les produits obtenus sont rigoureusement exempts d'oxygène. Cependant, le paramètre de ces phases mixtes varie régulièrement entre celui du nitrure $\delta\text{-NbN}$ ($a = 4,392 \text{ \AA}$) et du nitrure TiN ($a = 4,244 \text{ \AA}$) tandis que les oxynitrures mixtes possèdent toujours une maille plus petite (figure 28); cette constatation plaide en faveur d'une élimination complète de l'oxygène.

En attendant donc de pouvoir le confirmer par des analyses chimiques plus précises, nous pouvons admettre que le traitement par l'hydrogène à 1 000° C des oxynitrures

TABLEAU XXIX

Oxynitruure mixte		Paramètre a Å du produit traité sous H ₂ .
Formule	Paramètre a Å	
Nb _{0,62} Ti _{0,20} N _{0,95} O _{0,05}	4,32	4,358
Nb _{0,41} Ti _{0,41} N _{0,92} O _{0,07}	4,30	4,325
Nb _{0,22} Ti _{0,63} N _{0,90} O _{0,10}	4,27	4,286

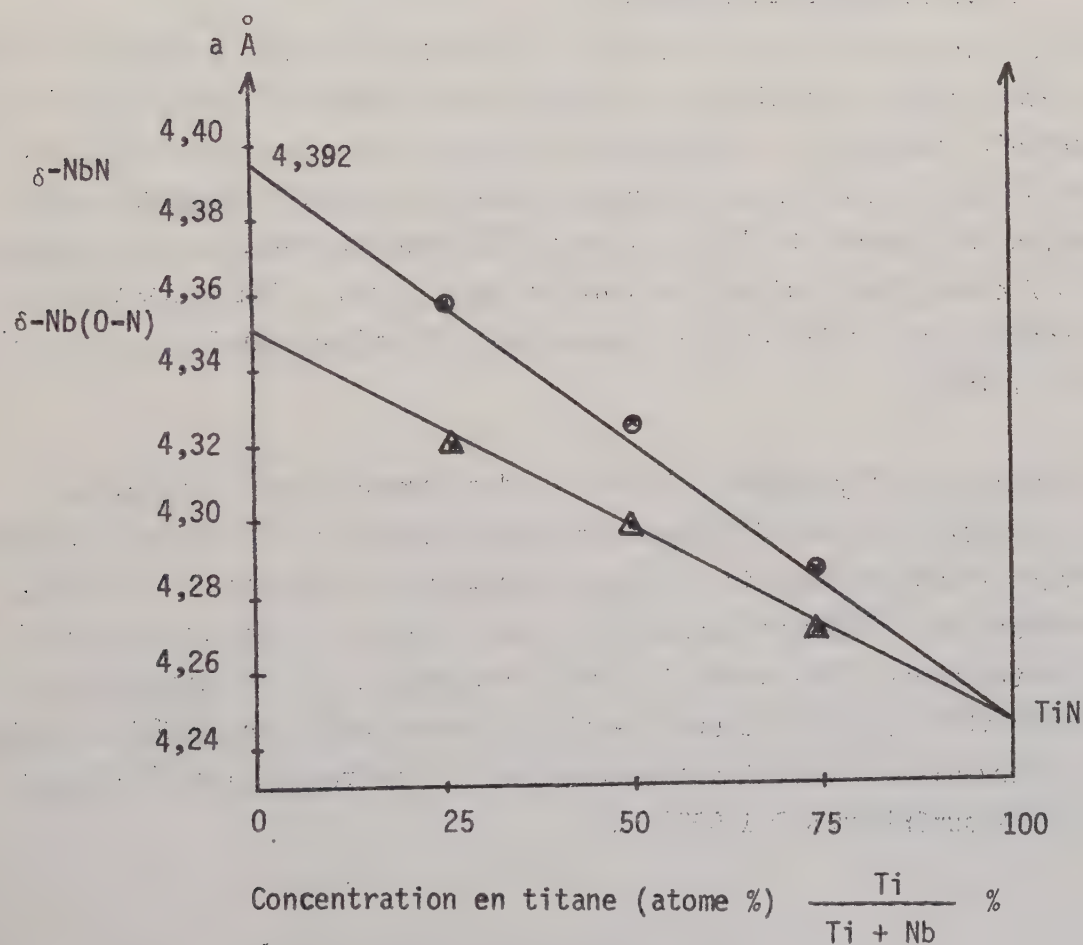


Figure 28

mixtes de niobium et de titane, conduit à des solutions solides de nitrures analogues à celles décrites par DUWEZ et ODELL (14).

2-2 - STABILITE THERMIQUE DES CARBONITRURES ET OXYCARBONITRURES.

Un certain nombre de carbonitrures et oxycarbonitrures de vanadium et de niobium dont la préparation a été décrite dans notre troisième chapitre ont été chauffés à 1 000° C sous un courant d'hydrogène "U" dans l'appareillage schématisé sur la figure 2. Après une vingtaine d'heures de traitement les différents résidus obtenus étaient examinés par analyse chimique et radiocristallographique.

2-2-1 - Carbonitrures de vanadium.

Les résultats les plus significatifs de notre étude sont rassemblés dans le Tableau XXX. Quelle que soit la composition du carbonitrure soumis à l'action de l'hydrogène, il se produit toujours une *élimination importante de carbone et d'azote*. Il convient de noter également que le rapport $\frac{N}{C+N}$ augmente légèrement tandis que la proportion de carbone et d'azote liée au vanadium diminue. Les spectres de diffraction X comportent toujours un seul système de raies fines attribuables à une phase cubique (type NaCl) dont le paramètre est toujours inférieur à celui du carbonitrure initial.

Ainsi le traitement par l'hydrogène à 1 000° C d'un carbonitrure de vanadium renfermant des quantités maxima d'éléments non métalliques (C + N maximum) conduit à un carbonitrure lacunaire du fait du départ simultané de carbone et d'azote. Comme en témoignent nos résultats schématisés sur la figure 29 nos conditions de travail ne permettent pas d'atteindre la limite inférieure (C + N minimum) du domaine d'homogénéité des carbonitrures δ -V(C - N) mentionnée par BRAUER et SCHNELL (30). Pour y parvenir, il aurait fallu effectuer le traitement par l'hydrogène à des températures supérieures à 1 000° C.

TABLEAU XXX

Carbonitrure de départ						
Essai n°	% V	% N*	% C	Formule	N/C + N	a Å
1	77,95	20,60	1,55	VN _{0,96} C _{0,08}	0,92	4,138
2	78,40	18,00	3,40	VN _{0,84} C _{0,18}	0,82	4,139
3	79,20	15,50	6,10	VN _{0,71} C _{0,32}	0,69	4,144
4	79,60	12,55	8,35	VN _{0,57} C _{0,44}	0,56	4,147
5	79,95	7,50	12,75	VN _{0,34} C _{0,68}	0,33	4,151
6	80,90	5,50	14,45	VN _{0,25} C _{0,76}	0,25	4,157
Produit obtenu après traitement sous hydrogène						
1	82,00	17,40	0,50	VN _{0,77} C _{0,03}	0,96	4,074
2	82,95	15,20	1,95	VN _{0,67} C _{0,09}	0,87	4,082
3	83,40	12,55	3,50	VN _{0,55} C _{0,18}	0,75	4,089
4	82,70	11,00	5,90	VN _{0,48} C _{0,30}	0,61	4,108
5	83,15	7,05	9,70	VN _{0,31} C _{0,50}	0,38	4,123
6	82,90	4,75	11,45	VN _{0,21} C _{0,58}	0,26	4,132

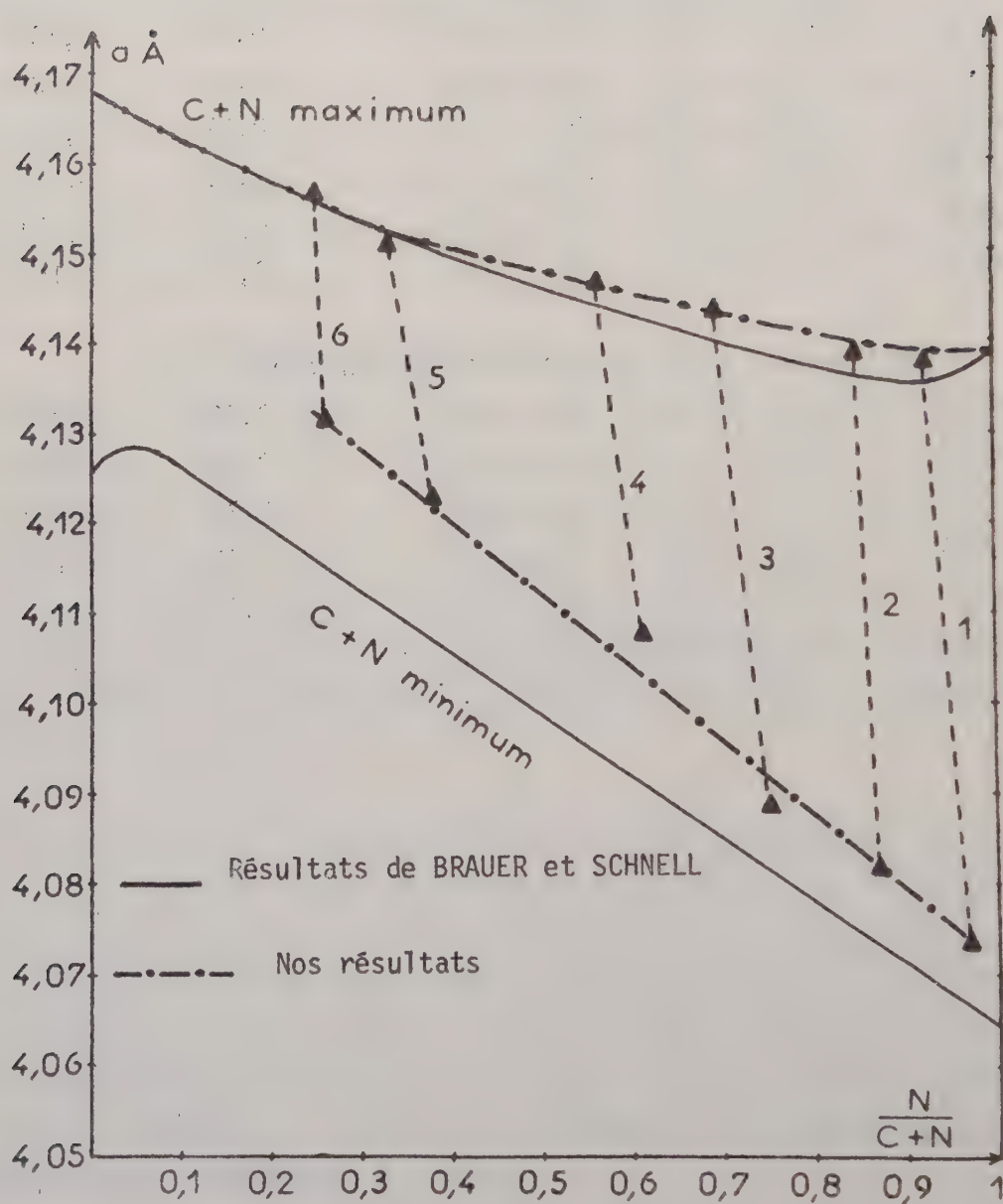


Figure 29

2-2-2 - Carbonitrures et oxycarbonitrures de niobium.

De nos résultats d'analyses les plus significatifs rassemblés dans le Tableau XXXI

TABLEAU XXXI

Produit de départ							
Essai n°	% Nb	% N	% C	Total	Formule	N/C + N	a Å
1	87,55	1,90	10,35	99,80	NbN _{0,14} C _{0,92}	0,13	4,46
2	87,05	4,00	8,75	99,80	NbN _{0,30} C _{0,78}	0,27	4,45
3	87,90	2,00	9,95	99,85	NbN _{0,15} C _{0,87}	0,14	4,46
4	86,85	2,20	9,60	98,65	NbN _{0,17} C _{0,86} O _{0,09}	0,16	4,46
5	86,40	6,25	5,90	98,55	NbN _{0,48} C _{0,53} O _{0,10}	0,47	4,43
6	85,90	2,10	9,80	97,80	NbN _{0,16} C _{0,88} O _{0,15}	0,15	4,46
7	81,90	12,40	0,80	95,10	NbN _{1,00} C _{0,07} O _{0,35}	0,93	4,32
Produit obtenu après traitement sous hydrogène							
1	89,15	1,30	8,70	99,15	NbN _{0,09} C _{0,75}	0,11	4,45
2	88,95	2,40	8,00	99,35	NbN _{0,18} C _{0,69}	0,20	4,44
3	89,20	1,15	8,95	99,30	NbN _{0,08} C _{0,78}	0,10	4,45
4	88,70	1,70	9,00	99,40	NbN _{0,13} C _{0,79}	0,14	4,45
5	88,80	5,15	5,90	99,85	NbN _{0,38} C _{0,52}	0,42	4,42
6	88,40	1,60	8,60	98,60	NbN _{0,12} C _{0,75} O _{0,09}	0,13	4,45
7					Polyphasé		

il ressort que le chauffage à 1 000° C des carbonitrures et oxycarbonitrures de niobium provoque également une élimination simultanée de carbone, d'azote et éventuellement d'oxygène. L'ensemble des résidus est constitué par une phase cubique finement cristallisée comme en témoigne la largeur des raies de diffraction fournies par les diagrammes X. Il convient de remarquer également que le paramètre cristallin varie très peu au cours du traitement thermique. Les oxycarbonitrures de niobium renfermant des quantités notables d'oxygène (essai n° 7) ne résistent pas à de tels recuits et conduisent à des produits polyphasés.

En raison de l'incertitude qui pèse tant sur nos déterminations analytiques que sur les valeurs de paramètres cristallins nous n'avons pas pu tracer le domaine d'homogénéité des carbonitrures de niobium comme nous l'avions fait à propos du vanadium. Il est manifeste cependant que le traitement par l'hydrogène de carbonitrures ou d'oxycarbonitrures de niobium conduit également dès 1 000° C à des composés lacunaires.

2-3 - CONCLUSIONS.

Des proportions importantes d'éléments non métalliques peuvent être éliminées d'une solution solide de nitrures ou d'oxynitrures ainsi que de carbonitrures en portant simplement ces différents produits réfractaires à 1 000° C dans une atmosphère appropriée. Une telle opération peut provoquer seulement la formation de lacunes sans changement de réseau cristallin. Dans d'autres cas, il se produit au contraire une modification plus profonde conduisant à de nouvelles phases dont certaines n'avaient jamais été signalées (solutions solides entre les nitrures inférieurs Cr_2N et V_2N).

Par ailleurs, les solutions solides de nitrures ou d'oxynitrures adoptent un comportement thermique qui leur est propre et qui est toujours différent de celui d'un mélange de nitrures ou d'oxynitrures. Cet aspect constitue à nos yeux une preuve supplémentaire de la formation des phases mixtes que nous avons examinées dans notre deuxième chapitre.

Au cours de ce travail nous nous sommes limité à l'étude de la stabilité thermique de quelques composés bien caractéristiques. Des essais fragmentaires nous ont montré que des *carbonitrures mixtes* traités dans les mêmes conditions pouvaient également perdre de l'azote et du carbone. Il serait intéressant également d'envisager la dissociation des solutions solides de nitrures ternaires ou même quaternaires.

CONCLUSIONS GENERALES

Ce Mémoire est consacré à l'obtention, à des températures ne dépassant pas 1 000° C de solutions solides de nitrures métalliques et de carbonitrures simples et mixtes.

De telles préparations ont été réalisées en soumettant une combinaison organique ou minérale convenablement choisie à l'action d'un mélange gazeux renfermant de l'hydrogène, de l'ammoniac ou de l'azote et le cas échéant du méthane. Nous avons ainsi complété une série de recherches poursuivies au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de LYON où des oxydes (21) des carbures (37), des sulfures (42) simples et mixtes avaient déjà été obtenus dans des conditions analogues.

Comme nous le rappelons dans notre premier chapitre, c'est en faisant appel à des techniques fort simples déjà utilisées au Laboratoire que nous avons effectué nos différentes réactions gaz-solide. Il est bien évident cependant que nos dispositifs où la combinaison solide subit simplement un léchage par le gaz ne sauraient convenir à la fabrication de quantités importantes de produits. Si tel avait été notre but, nous aurions évidemment adopté une technique plus efficace (par exemple un lit fluidisé) mais cette complication ne s'imposait aucunement pour obtenir des petites quantités de matière amplement suffisantes pour les essais d'identification nécessaires à notre étude. Si la détermination analytique des éléments métalliques a pu être résolue sans difficultés dans la plupart des cas, celles du carbone et surtout de l'azote se sont révélées plus délicates: dans la méthode de DUMAS effectuée à l'échelle microanalytique, une oxydation incomplète des nitrures, principalement de ceux renfermant du chrome, et toujours à craindre. Quant à l'oxygène présent dans un certain nombre de nos produits, il n'a pu être estimé que par différence ; nous regrettons de n'avoir pu disposer des moyens nécessaires au dosage direct de cet élément.

Dans notre deuxième chapitre nous examinons l'action de l'ammoniac, le cas échéant mélangé à de l'hydrogène, sur des oxalates mixtes, des mélanges d'oxalates ou des coprécipités d'oxydes hydratés. Dès 500° C apparaissent des solutions solides d'oxynitrures finement cristallisées ; l'élimination de l'oxygène du réseau cubique conduit à des solutions solides de nitrure si le traitement par l'ammoniac est poursuivi jusqu'à des températures voisines de 1 000° C. Des phases binaires, ternaires et même quaternaires renfermant des éléments des groupes IV (Ti) V (V, Nb, Ta) et VI (Cr) de la classification périodique ont été ainsi préparées. Un certain nombre de ces cristaux mixtes avaient déjà été obtenus par chauffage à 2 000° C de deux nitrures métalliques (14) (16) ; cependant les oxynitrures et le nitrure de chrome, CrN, trop instables dans ces conditions ne pouvaient syncristalliser. Dans ce domaine notre procédé permet donc de préparer des produits nouveaux. Il importe de souligner également que les solutions solides de nitrures se forment plus facilement que les solutions solides de carbures (37).

Grâce à leur stabilité thermique convenable les différents nitrures ou oxynitrures des éléments du groupe V de la classification périodique peuvent subir une substitution progressive et contrôlée de l'azote par le carbone s'ils sont traités par un mélange d'hydrogène, de méthane et d'azote à des températures ne dépassant pas 1 000° C. Les résultats rassemblés dans notre troisième chapitre montrent que les caractéristiques des carbonitrures de vanadium ainsi préparés sont très proches de celles des produits obtenus par BRAUER et ses collaborateurs. Par contre dans le cas du niobium, il apparaît une solubilité limitée du nitrure ϵ -NbN dans le carbure NbC tandis que l'oxynitrure δ -Nb(O-N) et le carbure NbC cristallisant tous deux dans le système cubique (type NaCl), seraient miscibles en toutes proportions et formeraient ainsi des "oxycarbonitrures".

Quant au nitrure de titane trop stable ou au nitrure de chrome trop instable, un traitement analogue de carbonitruration devient inopérant. Cependant l'azote acquiert une plus grande labilité dans le réseau de TiN si une partie du titane est remplacée par un élément du groupe V tel que le vanadium ou le niobium ; la substitution du carbone à l'azote peut alors être envisagée. Toute une série de carbonitrures mixtes ont

pu ainsi être obtenus en soumettant des solutions solides de nitrure de titane et de vanadium ou de niobium à l'action d'un mélange d'hydrogène, d'azote et de méthane. En opérant de cette façon on peut aboutir à des compositions nouvelles de carbonitrures dont les proportions respectives de carbone et d'azote ne sont plus liées à celles des éléments métalliques comme cela se produisait dans le procédé classique consistant à faire syncristalliser un carbure et un nitrure. Notre quatrième chapitre est consacré à l'exposé de l'ensemble de ces résultats.

Ayant ainsi montré qu'on pouvait diminuer la stabilité du nitrure de titane par des substitutions convenables sur les atomes métalliques, il est vraisemblable que l'on pourrait, de façon analogue, renforcer la stabilité du réseau du nitrure de chrome en remplaçant ce métal par du titane ou du vanadium par exemple afin d'obtenir des produits susceptibles de subir un traitement de carbonitruration. De telles expériences sont précisément en cours dans notre Laboratoire et confirment cette prévision.

La formation des carbonitrures fait apparaître l'importance de la dissociation des nitrures métalliques simples et mixtes. Dans notre dernier chapitre nous avons étudié l'influence de traitements thermiques variés sur les différents produits que nous avons préparés. Tout d'abord en soumettant des solutions solides de nitrures de chrome et de vanadium à des chauffages à $1\ 000^{\circ}\text{C}$ en présence d'hydrogène et d'azote, il se produit une élimination d'azote aboutissant à des produits polyphasés composés de nitrures "inférieurs". Toutefois, il faut souligner que dans certaines conditions on peut obtenir une solution solide entre les nitrures Cr_2N et V_2N . Infiniment plus simple la décomposition des nitrures mixtes de chrome et de titane conduit en fin de compte à du chrome métallique et du nitrure TiN . Notons également que le nitrure CrN résiste mieux à l'action de la température lorsqu'il est "solubilisé" dans le réseau cristallin du nitrure TiN plutôt que dans celui de VN . Portés à $1\ 000^{\circ}\text{C}$ en présence d'hydrogène, les carbonitrures de vanadium perdent des proportions importantes de carbone et d'azote moyennant une légère compression de leur édifice cristallin. Le phénomène est beaucoup moins marqué dans le cas des composés du niobium. De tels traitements conduisent généralement à des composés non stoechiométriques comportant des lacunes dans l'arrangement des éléments non métal-

liques.

En bref la plupart des combinaisons que nous avons préparées par nos techniques de nitruration ou carbonitruration peuvent être considérées comme le résultat d'un certain nombre de substitutions réalisées dans un nitrure, MN, d'un métal de transition M appartenant au groupe IV (Ti) V (V-Nb) ou VI (Cr) de la classification périodique :

- les solutions solides $M'_x M_{1-x} N$ correspondent à un remplacement de l'élément M par M'.
- dans les carbonitrides simples $MC_y N_{1-y}$ l'azote est remplacé par du carbone.
- quant aux carbonitrides mixtes $M'_x M_{1-x} C_y N_{1-y}$, ils résultent des substitutions à la fois sur les éléments métalliques et les éléments non métalliques.

De faibles proportions d'oxygène peuvent se glisser dans les assemblages cristallins de ces composés conduisant ainsi à des réseaux déficitaires en métal de *solutions solides d'oxynitrides* ou d'*oxycarbonitrides*. Une détermination d'oxygène plus précise que la nôtre serait souhaitable cependant pour confirmer l'existence de tels composés réfractaires.

Si la plupart des cristaux mixtes de nitrures métalliques se dissocient sous l'effet de chauffage à 1 000° C en présence d'hydrogène, les carbonitrides simples et mixtes peuvent perdre de l'azote et du carbone dans les mêmes conditions sans qu'il se produise une modification profonde de leur réseau cristallin.

Il ressort, en conclusion de notre travail, que l'on peut, grâce aux méthodes que nous préconisons, obtenir à des températures ne dépassant pas 1 000° C des phases réfractaires mixtes que l'on ne savait préparer jusqu'à présent, qu'à des températures notablement supérieures (1 500 - 2 000° C). Ces conditions relativement douces ont eu pour conséquence de permettre l'obtention de phases nouvelles telles que les solutions solides d'oxynitrides ou de nitrures à base de chrome. Il est probable que nos méthodes sont susceptibles d'une généralisation plus complète encore mais c'est à l'expérience de le confirmer car au cours de notre travail des résultats obtenus n'ont pas toujours été ceux que l'on escomptait sans être pour autant moins intéressants.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - R. LYDEN
Z. anorg. Chem. 1935 223 28.32
- 2 - A. TAYLOR - H. SINCLAIR
Proc. Phys. Soc. (LONDON) 1945 57 126.135
- 3 - V. EPELBAUM - B. ORMONT
Acta Physicochim. U.R.S.S. 1947 22 319.30
- 4 - G. CHARLOT
a - "Les Méthodes de la Chimie analytique - Analyse quantitative Minérale"
4e édition, Masson et Cie PARIS (1961) p. 702
G. CHARLOT
b - idem p. 962
G. CHARLOT
c - idem p. 814
- 5 - L.P. DUCRET
Anal. Chim. Acta 1947 1 135.9
- 6 - G. CHARLOT - J. SAULNIER
Chim. Anal. 1953 35 51
- 7 - H. HAHN
Z. anorg. Chem. 1949 258 58.68
- 8 - C. AGTE - K. MOERS
Z. anorg. allg. Chem. 1931 198 233.43
- 9 - P. de GELIS
Rev. Chim. minérale 1966 3 75.96
- 10 - LOS ALAMOS SCIENTIFIC LABORATORY of The UNIVERSITY of CALIFORNIA
A Critical Review of Refractories, Part. II 1962
- 11 - M. HOCH - D.P. DINGLEDY - H.L. JOHNSTON
J. Am. Chem. Soc. 1955 77 304.6
- 12 - W.D. SCHNELL
Thèse, Université de Fribourg - BERLIN 1960
- 13 - SANO
Nippon Kwagaku Kivai Shi 1937 58 981

- 14 - P. DUWEZ - F. ODELL
J. Electrochem. Soc. 1950 97 299.304
- 15 - N. SCHONBERG
Acta Chem. Scand. 1954 8 213.20
- 16 - H. NOWOTNY - F. BENESOVSKY - E. RUDY
Monatsch. Chem. 1960 91 348.56
- 17 - KOTELNIKOV
J. Neorg. Khim. 1958 3 841
- 18 - M. ROUBIN
Thèse 3e Cycle, LYON 1965
- 19 - M. ROUBIN - J. PÂRIS
C.R. Acad. Sci. 1965 260 3088.91
- 20 - M. ROUBIN - J. PÂRIS
C.R. Acad. Sci. 1965 260 3981.84
- 21 - J. PÂRIS
Thèse LYON 1963
- 22 - J.C. BAILAR - E.M. JONES
"Inorganic Syntheses" Mc Graw-Hill Book Compagny Inc. New York 1939 35.7
- 23 - R.T. CLAUNCH - M. JONES
"Inorganic Syntheses" Mc Graw-Hill Book Compagny Inc. New York 1963 92.94
- 24 - O. SCHMITZ - DUMONT - K. STEINBERG
Naturwissenschaften 1954 41 117
- 25 - E. VALLET
Communication personnelle
- 26 - G. BRAUER - J.R. WEIDLEIN
Angew. Chem. 1965 77 913
- 27 - R. KIEFFER - F. BENESOVSKY
Hartstoffe Wien Springer - Verlag 1963 p. 351-364
- 28 - P. PASCAL
"Nouveau traité de Chimie Minérale" 2e édition
MASSON et Cie PARIS, T XX p. 372-378

- 29 - P. ETTMAYER
Monatsch. Chem. 1966 97 1248-57
- 30 - G. BRAUER - W.D. SCHNELL
J. Less. Common Metals 1964 7 23-30
- 31 - G. BRAUER - R. LESSER
Z. Metallkunde 1959 50 487-492
- 32 - G. BRAUER, R. LESSER
Z. Metallkunde 1959 50 512-515
- 33 - K.I. PORTNOI - Y.V. LEVINSKIJ
Issled. Splanov. Tsvetn. Metal Akad. Nauk S.S.S.R.
Inst. Met. 1963 4 279-85
- 34 - Y.V. LEVINSKIJ
Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Metall. 1965 3 151-157
- 35 - V.I. ARCHAROV - V.W. KONEV - A.F. GERASIMOVA
Fiz. Metallov Metalloved 1960 9 695-700
- 36 - G. BRAUER - R. ESSELBORN
Z. Anorg. Chem. 1961 308 52-61
- 37 - E. CLAR
Thèse LYON 1964
- 38 - G. BRAUER - J. JANDER
Z. Anorg. allg. Chem. 1952 270 160-178
- 39 - H. BITTNER - H. GORETZKI - F. BENESOVSKY - H. NOWOTNY
Monatsch. Chem. 1963 94 518-26
- 40 - G. BRAUER - R. ESSELBORN
Z. Anorg. Chem. 1961 309 151-170
- 41 - B. MAS
Thèse de 3e Cycle (en cours de rédaction)
- 42 - A.E. PALTY - H. MARGOLIN - J.P. NIELSEN
Trans. A.S.M. 1954 46 312-28
- 43 - E. VALLET
Thèse LYON 1967
- 44 - G. HAGG
Z. Physik. Chem. (B) 1930 6 221
- 45 - G. HAGG
Z. Physik. Chem. (B) 1931 12 33

TABLE DES MATIERES

	Page.
INTRODUCTION	1
Chapitre I - <i>Techniques expérimentales et analytiques</i>	5
1 - Techniques expérimentales	7
1-1 - Dispositifs expérimentaux	8
1-2 - Obtention des phases réfractaires	11
2 - Techniques analytiques	13
2-1 - Analyse radiocristallographique	13
2-2 - Analyse chimique	14
2-2-1 - Détermination des éléments métalliques	14
2-2-1-1 - Gravimétrie des oxydes	15
2-2-1-2 - Dosage d'un métal ou de deux métaux	18
2-2-2 - Dosage des éléments non métalliques	19
Chapitre II - <i>Solutions solides de nitrures et d'oxynitrures métalliques</i>	21
1 - Introduction bibliographique	23
1-1 - Caractéristiques des nitrures simples et de leurs solutions solides	23
1-1-1 - Caractéristiques des nitrures métalliques simples	23
1-1-2 - Caractéristiques des solutions solides de nitrures	25
1-2 - Obtention des solutions solides de nitrures	27
1-2-1 - Réaction entre nitrures	27
1-2-2 - Nitruration des alliages métalliques	28
2 - Partie expérimentale	29
2-1 - Système chrome-vanadium	29
2-1-1 - Composés de départ	29

	Page
2-1-2 - Examen des produits obtenus	31
2-1-3 - Mise en évidence de la solution solide	36
2-2 - Système chrome-titane	37
2-2-1 - Composés de départ	37
2-2-2 - Examen des produits obtenus	38
2-2-3 - Mise en évidence de la solution solide	39
2-3 - Système vanadium-titane	39
2-3-1 - Composés de départ	39
2-3-2 - Examen des produits obtenus	41
2-3-3 - Mise en évidence de la solution solide	42
2-4 - Système niobium-titane	42
2-4-1 - Produits de départ	43
2-4-2 - Examen des produits obtenus	43
2-5 - Conclusions	46
Chapitre III - <i>Carbonitrures et oxycarbonitrures de vanadium et de niobium</i>	49
I - Introduction bibliographique	51
1-1 - Caractéristiques structurales des carbonitrures métalliques	51
1-2 - Obtention des carbonitrures métalliques	55
1-2-1 - Réaction directe entre carbure et nitrure métalliques	55
1-2-2 - Action de l'azote sur un carbure	55
1-2-3 - Action du carbone sur un nitrure	56
1-2-4 - Action du mélange gazeux ammoniac-hydrocarbure sur un métal	57
2 - Partie expérimentale	58
2-1 - Caractéristiques de la méthode utilisée	58
2-2 - Obtention des carbonitrures de vanadium	59
2-2-1 - Produit de départ	59

	Page
2-2-2 - Conditions de carbonitruration	59
2-2-3 - Examen des produits obtenus	60
2-2-4 - Discussion des résultats	63
2-2-5 - Conclusions. Manière d'obtenir un carbonitruure	65
2-3 - Obtention des carbonitrures et oxycarbonitrures de niobium	69
2-3-1 - Produits de départ	69
2-3-2 - Conditions de carbonitruration	69
2-3-3 - Examen des produits obtenus	69
2-3-4 - Discussion des résultats	74
2-3-5 - Conclusions	75
3 - Essai de généralisation de la méthode	78
Chapitre IV - <i>Carbonitrures mixtes</i>	79
I - Introduction bibliographique	81
1-1 - Caractéristiques structurales des carbonitrures mixtes	81
1-2 - Méthodes d'obtention des carbonitrures mixtes	82
2 - Partie expérimentale	84
2-1 - Conditions expérimentales	84
2-2 - Examen des produits obtenus	85
2-2-1 - Carbonitrures mixtes à base de titane et de vanadium	85
2-2-2 - Carbonitrures mixtes à base de titane et de niobium	87
2-3 - Généralité du procédé de fabrication des carbonitrures mixtes	89

	Page
Chapitre V - <i>Stabilité thermique des solutions solides de nitrures et de carbonitrures métalliques</i>	93
I - Introduction bibliographique	95
2 - Partie expérimentale	97
2-1 - Stabilité thermique des solutions solides de nitrures et d'oxynitrures	97
2-1-1 - Système chrome-vanadium	97
2-1-2 - Système chrome-titane	104
2-1-3 - Système niobium-titane	106
2-2 - Stabilité thermique des carbonitrures et oxycarbonitrures	108
2-2-1 - Carbonitrures de vanadium	108
2-2-2 - Carbonitrures et oxycarbonitrures de niobium	111
2-3 - Conclusions	112
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	113
BIBLIOGRAPHIE	117
TABLE DES MATIÈRES	121

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté.

Applications chimiques du rayonnement Laser.

Vu

Les Membres du Jury :

MM. PÂRIS
 CUEILLERON
 UZAN
 COHEN

Vu et Approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

LYON, le 13 Octobre 1967

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS.

